

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

整合型計畫

功能性高分子應用技術開發

下冊

(共三冊)

中華民國八十八年七月三十一日

功能性高分子應用技術開發 下冊 (共三冊)

子計畫十 林志興 高分子、小分子及離子間作用力的研究

子計畫十一 宋博厚 寬頻抗震水性環氧樹脂材料開發

子計畫十二 張正良 薄膜分離用含磷酯矽酮複合材料之開發

子計畫十五 林清彬 金屬化塑膠橡膠粒暨其射出成形製品之研製

子計畫十六 陳炤彰 導電高分子材料射出成形之模流分析與應用

功能性高分子應用技術開發---子計畫十：
高分子，小分子，及離子間作用力的電腦模擬

**computer modeling study of the interaction between
polymer molecule and ion**

期末報告

委託單位:中國石油股份有限公司

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：88-CPC-E-0032-007

執行期間：87年08月01日至88年07月31日

計畫主持人：林雲山 教授

共同主持人：林志興 教授

執行單位：淡江大學化學系

目 錄

中文摘要	1
英文摘要	2
一、計畫目標	4
二、理論背景	5
三、實驗步驟	16
四、研究內容	18
五、結果與討論	22
六、結論及建議	32
七、參考文獻	33
八、附表	35
九、附圖	43

一、中文摘要（關鍵字：PEO-NaI，PEO-LiCF₃SO₃，分子動態模擬，方均根位移，擴散係數，溫度，導電性，配位環境，電子結構）

我們使用一簡單的力場(UFF)來模擬 PEO-NaI 和 PEO-LiCF₃SO₃ ...等類似的系統中的晶格結構。並且利用此種結構來進行不同溫度時的非結晶狀的分子動態模擬(MD)。在所有的計算中，我們先使用 MSI 的 Cerius2 介面使能量最小化。並採用非結晶狀的 PEO-NaI 和 PEO-LiCF₃SO₃ ...等類似系統進行 150ps 的模擬，經由方均根位移(MSD)的計算中得到擴散係數(DF)的初步結果，我們發現：當溫度升高會增加其離子的導電性。另一方面非結晶狀的 PEO 離子固體其導電性會有所不同，這可能是由於非結晶狀的 PEO 離子固體中陰陽離子所在的配位環境不同所致。故我們進一步使用了 Cerius2 中的 Castep 來計算 PEO 離子固體的，以期能進一步探討其中的差異。由於模擬結果與實驗的趨勢能相互印證。明顯地，此研究顯示出分子動態模擬(MD)對於偵測物質在分子結構內作用力是一項很有用的工具。

Abstract (keyword: PEO-NaI , PEO-LiCF₃SO₃ , molecular dynamics , polymer electrolyte , temperatures , mean square displacement , diffusion coefficients , electric structure , conductivity)

A molecular mechanics force field, Universal force field (UFF), is used to simulate the crystal structures of PEO-NaI , PEO-LiCF₃SO₃ and so on . Then this structural model is used to construct a realistic model for molecular dynamics (MD) simulations of amorphous phase of PEO-NaI, PEO-LiCF₃SO₃ and other things at different temperatures. The minimizer module of Cerius2 of MSI is used to carry out all our calculations. Our preliminary investigations of amorphous phase of PEO-NaI, PEO-LiCF₃SO₃ and other things on diffusion coefficients obtained from the mean square displacement (MSD) taken over 150 ps of simulation suggest that the increasing temperature of amorphous phase of polymer electrolyte will enhance the ionic conductivities, i.e. larger diffusion coefficients(DF). On the other hand, there will be some difference of the ionic conductivities of amorphous phase of polymer electrolyte , this is due to the different environment of cation and anion of polymer electrolyte. To move further ahead, we use Castep of Cerius2 to calculate the electric structure of polymer electrolyte, we also hope that we can investigate the difference inside .’Cause this simulated result is in good

agreement with experimental work. Clearly this study demonstrates that MD is a powerful tool for probing the structure and dynamics of this class of materials.

高分子，小分子，及離子間作用力的電腦模擬

一、計畫目標

自 1978 年發現了具有極性的高分子 polyethylene oxide (PEO)[$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$]，可以溶解離子固體 (NaI、 LiCF_3SO_3 ... 等)，形成具有極佳的延展和高導電性的物質，由於它有以上的這些特性，使它成為”固態電解質”和”固態電極”的最佳材料。這一類的高分子材料在固態電池的應用上已經逐漸受到重視。然而，我們對這種如此有趣的固態電解質的結構，和結構與導電性關係的瞭解卻是遠不如它的應用。特別是對非結晶性高分子中的陰陽離子的行為，所造成的高導電性的了解我們更為缺乏。

本計畫的研究目標是希望可藉由電腦的模擬，可以重現出這龐大系統中陰陽離子 (Na^+ 、 I^- 、 Li^+ 、 CF_3SO_3^- ，...等) 和 PEO 鏈間的相互作用力，進而可以得到陰陽離子在 PEO 鏈中的運動情形。藉由分子運動的電腦模擬，我們可以瞭解高分子的鏈狀結構與陰陽離子相互作用的行為及其空間結構關係 (radial distribution function)，最後我們亦希望經由模擬所收集的數據來計算陰陽離子在高分子中擴散的擴散係數 (diffusion coefficient)，進而能對其的離子導電性作合理而正確的預測。

二、理論背景

在這個計劃中我們使用了兩個計算的方法，分別是分子動態模擬（molecular dynamic Simulation）與密度泛函（Density Function Theory）計算。在分子動態模擬中我們希望可以看到此一類的高分子化合物的巨觀行為，如：擴散係數（DF）、空間結構關係（RDF）。而在密度泛函計算中我們希望可以看到此一類的高分子化合物的微觀情形，如：鍵結方式。以下是這兩個理論的簡介。

（1）分子動態模擬（molecular dynamic Simulation）

在 PEO-NaI 或 PEO-LiCF₃SO₃ ...等類似的系統中，要能得結構在非結晶狀態下的資訊是非常不易的，所以這正是我們使用分子動態模擬）來做模擬的，而且使用分子動態模擬能夠考慮到溫度的效應，因為 PEO 中溶入離子固體的這類化合物，能夠導電的狀態是非結晶狀態，而隨著溫度的升高非結晶狀態的比例也會隨著增加，固若使用了分子動態模擬就可以做出不同溫度的模擬。雖然分子動力學能模擬的時間非常的短，但它卻可以在這時間內收集到大量分子運動的資料，再用一些統計學和一些數值方法，所以仍然可以表現出離子在 PEO 鏈中的行為。

接下來我們將對分子動態模擬的理論作簡單的說明：

1. 起始條件的選取：

在單位晶格中的每個原子的速度與方向之選取是由亂數產生的，但選取後個數與速度所做的圖必需與 Maxwell-Boltzman distribution 相對應的溫度下的曲線相符。下列式子即為 Maxwell-Boltzman distribution 方程式：

$$P(v) dv = A e^{-mv^2/2kt} v dv$$

2. 溫度的計算：

根據理想氣體及液體分子的運動中，我們可以清楚的了解在平衡時動能與溫度 T 的關係，而

$$\frac{d}{2} NKT(t) = K(t)$$

依據此關係我們就可以求出平衡時的溫度。

d : spatial dimension

N : 系統中的粒子數

$K(t)$: kinetic energy

$T(t)$: 溫度

$$kT(t) = \frac{2K(t)}{dN} = \frac{1}{dN} \sum_i^N m_i \bar{\mathbf{v}}_i(t) \cdot \bar{\mathbf{v}}_i(t)$$

3. 粒子的運動位置及運動速度之記錄:

藉由以上所找到的速度與移動方向，可以求得加速度（ a_n ）和速度（ V_n ），再配合上原子所在的位置（ X_n ），有了以上的條件就可找到新的位置（ X_{n+1} ），根據了新的位置，就可以求得新加速度（ a_{n+1} ）和新速度（ V_{n+1} ），有了以上的方法就可使單位晶格中的每個原子運動了，運動方程表示如下：

$$X_{n+1} = X_n + V_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2$$

$$V_{n+1} = V_n + \frac{1}{2} (a_n + a_{n+1}) \Delta t$$

X_{n+1} : new position

V_{n+1} : new velocity

a_{n+1} : new acceleration

4. Diffusion Coefficient 之計算

根據 Fick's first law，我們可以將通過截面積 A 的擴散速率表示成：

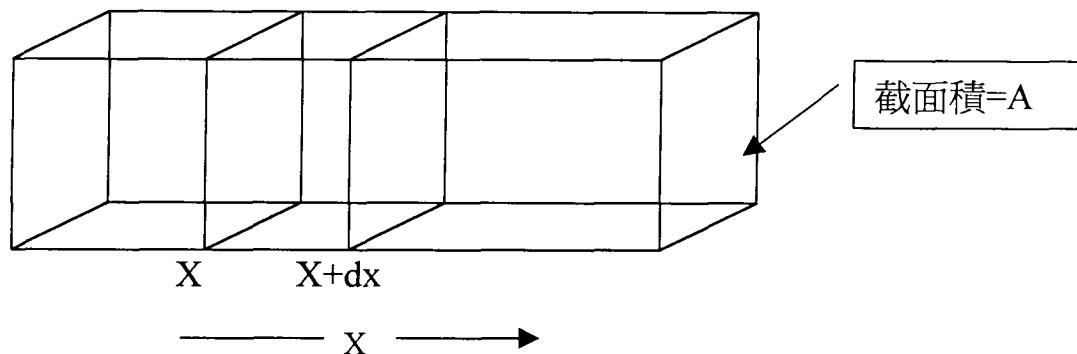
$$J = dn / dt = -DA \partial c / \partial x$$

dn ：在 dt 時間內通過截面積 A 的數量

D ：擴散係數

$J(x)$ 表示在 x 時的流量，

$J(x+dx)$ 表在 $x+dx$ 時的流量



此時 $J(x+dx)$ 亦可表成下式：

$$J(x+dx) = J(x) + (\partial J / \partial x) dx$$

則淨流量就可表成：

$$J_{\text{net}} = J(x) - J(x+dx) = - (\partial J / \partial x) dx$$

而在 $A dx$ 體積中的濃度淨改變量等於淨流量除以其體積，故而可將其表成下式：

$$\partial c / \partial t = -(1/A dx) (\partial J / \partial x) dx$$

$$-(1/A) (\partial J / \partial x)$$

$$\therefore J = -DA(\partial c / \partial x)$$

$$\therefore \partial c / \partial t = D (\partial^2 c / \partial x^2)$$

同時利用 mean square root (MSD) 的方法求得擴散係數和位置上的關係。

$$P(x)dx = \frac{c(x)d(x)}{n_0} = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt}$$

$$\overline{X^2} = \int_{-\infty}^{\infty} X^2 P(x) d(x)$$

$$\overline{X^2} = 2Dt$$

則我們就能求出 D 的值。

(2) 密度泛函理論(Density Functional Theory)

當計算一固態系統時，所涉及的是一個多體問題，其 Hamiltonian(\hat{H})可寫為：

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{ij} V_{ee}(\vec{r}_{ij})$$

V_{ext} ：電子與此系統所有原子核之間庫侖作用產生的位能

V_{ee} ：電子與電子之間庫侖作用產生的位能

雖然已將多粒子系統的 Hamiltonian 寫出，但要解此薛丁格方程式(Schrodinger equation)並不容易，因此 Hohenberg 及 Kohn 提出了一個方法，解決這個問題。

Hohenberg 及 Kohn 在 1964 年引入了電荷密度 $\rho(\vec{r})$ (charge density)的觀念，證明一系統的基態能量為其基態電荷密度的泛函，此即為密度泛函理論，此泛函的極小值為此系統的基態總能。隔年，Kohn 和 Sham 將能量泛函式寫為：

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})]$$

$E[\rho(\vec{r})]$ ：總能

$[\rho(\vec{r})]$ ：電荷密度， $\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i |\phi_i|^2$

$T_s[\rho(\vec{r})]$ ：無交互作用的單電子動能

$E_H[\rho(\vec{r})]$ ：電子之間的庫倫位能，又稱 Hartree 位勢

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ：交換相干能，包含電子之間的交互作用項，也就是多電子系統和單電子系統之間的差異

$E_{ext}[\rho(\vec{r})]$ ：電子與核的庫倫位能

Kohn 和 Sham 將一多電子問題簡化為單電子問題，並推導出”Kohn-Sham equation”，其數學式為：

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r})$$

$$V_H = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

$V_{ext}(\vec{r})$ ：電子與核的庫倫位能

$V_H(\vec{r})$ ：電子之間的 Hartree 位能

$V_{xc}(\vec{r})$ ：交換相干位能

$\Psi_i(\vec{r})$ ：無交互作用之第 i 個單電子波函數

ε_i ：第 i 個單電子的能量

由以上的式子得知，Kohn 和 Sham 將一個原本具有交互作用的多電子問題簡化為單電子問題，但是對於其中的交換相干能無法準確的計算出，因此使用近似的方法來描述，其中較常用的方法為 LDA (local density approximation) 及 GGA (generalized gradient approximation)。

1. LDA 和 GGA

在 Kohn-Sham equations 中，將多體問題裡複雜難解的部分都包含在交換相干能中，而要將這一項的值準確的計算出來是很困難的，於是就有了 LDA 和 GGA 近似法。

LDA 的作法是令每一個電子對空間中某一點的交換相干能與某一電荷密度為 $\rho(\vec{r})$ 的均勻電子氣對此點的交換相干能相等，其關係式為：

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$$

所以可將 E_{xc} 寫為：

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r}$$

LDA 較適用於電荷密度變化緩慢的系統，對於估計固態結構相當準確，但是對於分子的束縛能卻會高估，因為在分子系統中，電荷分佈主要集中在鍵結部分，所以造成在某個區域的電荷密度大，則電荷密度變化率也相對的變大。因此，以均勻電子氣為基礎的 LDA，對於像分子這種電荷密度變化率大的系統，其近似結果誤差也較大，於是有人提出了 GGA 近似法。

GGA 和 LDA 的不同點在於 GGA 在處理交換相干能時，不只與電荷密度有關，它還多考慮了電荷密度斜率的變化，於是將 E_{xc} 改寫為：

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$$

因此，GGA 對於像求分子束縛能這種電荷密度變化率大的系統，所得到的近似值會較 LDA 準確。

雖然 Kohn-Sham equation 將一個原本具有交互作用的多電子問題簡化為單電子問題，且有了 LDA 和 GGA 近似法，將複雜難解的交換相干能的問題解決了，但是對於一個固態結構來講，還是要處理一個具有無限多個無交互作用的單電子系統，所要展開的波函數之基底也是無窮多個，幸

好大部分的晶體具有週期性，因此可將 Bloch's theorem 引入，以便簡化問題。

2.Bloch's Theorem

對於一個具有週期性的固體，Bloch's Theorem 告訴我們每一個電子波函數可寫成似波函數項及週期性項：

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

\vec{k} 為平面波向量，對於所有的晶格常數皆滿足 $f_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = f_{n\vec{k}}(\vec{r})$ ， $f_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 為週期性函數，因此可用平面波為基底展開，則每一個電子波函數可寫為：

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]$$

\vec{G} ：反置晶格向量(reciprocal lattice vectors)

3.k-point sampling

雖然 Bloch's theorem 將原本需處理一個具有無限多個無交互作用的單電子系統，變成只要處理週期性晶格中，有限個電子問題，但是由於在反置晶格中，某一 k-point 附近的 k-points 所得到的波函數幾乎是相同的，因此使用 Monkhorst and Pack k-point sampling scheme，選取具代表性的少數 k-points 來簡化問題，且不影響準確性。藉由 k-point sampling 可將無限個 k-points 簡化，再來所碰到的問題是，如何將以無限個平面波基底展開的波函數簡化？

4. 截止動能 (cut-off energy)

因波函數需無限展開，因此，應以無限個平面波展開。由動能 $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2$ 來看，低動能項的重要性高於高動能項，所以，可以使用一截止動能 E_{cut} ，將高動能項中，貢獻較少的部分去掉。

經由 E_{cut} 的使用，已經讓每一個波函數的平面波基底展開項減少，使一個系統的總能可以比較容易得到。

三、實驗步驟

關於實驗的操作步驟，我們亦分成兩部來說明。

(1) 分子動態模擬

首先我們利用實驗的 x-ray 數據建立 PEO-NaI 和 PEO-LiCF₃SO₃ 的單位晶格模型，希望使用簡單的力場來模擬高分子與陰陽離子的作用力，在此之前我們先行使用了 Gaussian 94 中的 Hartree Fock 的方法的計算了 NaI 和 LiCF₃SO₃ 中的陰陽離子所帶的電荷。

在 Hartree Fock 中我們所選用的基底函數(base set function) 是 STO-3G 而 NaI 和 LiCF₃SO₃ 的結構是取自 PEO-NaI 和 PEO-LiCF₃SO₃ 的 x-ray 數據，然後設定其結構不進行結構最佳化，最後得到的結果 Na 與 Li 的電荷都大約在+0.75，而 I 與 CF₃SO₃ 的電荷是大約在-0.75。

然後再在 Cerius2 此套軟體中先選擇一個簡單的力場後執行 Energy minimize 之功能，使高分子與陰陽離子能量最小化，並觀察其鍵長及角度之變化情形，希望所選擇的簡單力場會有良好的再現性，若是再現性良好則我們可知此力場可用來模擬高分子與陰陽離子間的作用力。在我們實驗的結果中簡單力場為 burchart 1.01-universal 1.02 的再現

性最好，所以在本次研究中所使用的簡單力場皆為 burchart 1.01-universal 1.02。

將 Energy minimize 後的單位晶格，沿著 PEO 鏈的螺旋軸方向放大五倍，然後設定在固定的原子個數、固定的單位晶格體積、固定的能量下來做分子動態模擬，而每個步驟的時間間隔為 10^{-3} PS，每個分子動態模擬的平衡時間為 50 PS，而資料收的時為 100 PS，再由所收集而得的資料來分析空間結構關係（RDF）和擴散係數（DF）。

（2）電子結構的計算

關於電子結構的計算我們所用的是 Cerius2 中的 Castep 來做計算，首先我們在 SGI 的工作站上利用 x-ray 數據來建立 PEO-NaI 和 PEO-LiCF₃SO₃ 的單位晶格模型，參附圖一、附圖二，並設定 K-point 為 1x1x1，截止動能為 200 ev，近似的方式為 LDA，並且去找尋此該結構的幾何最佳結構，將所設定的檔案，傳送到高速電腦中心的電腦上來計算。

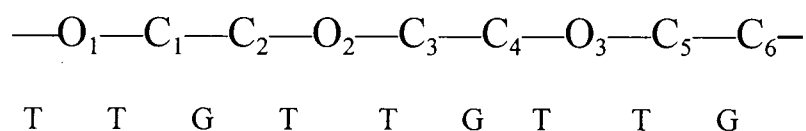
待此上述的設定，完成後再將近似的方式改為 GGA，其餘的參數不變，再去計算。

四、研究內容

本計畫的研究我們首先將對由 X-ray 繞射實驗所測知的 PEO-NaI 與 PEO-LiCF₃SO₃ 結構作一個簡單的探討。首先由附圖三、附圖四及附圖五，我們很清楚的得知 PEO-NaI 的特點分別為：

1. Na⁺離子（粉紅色）和 I⁻離子（紫色）交互的相連而形成一個鋸齒的長鏈，而且就 Na⁺離子和 I⁻離子的配位關係，我們得知其配位數是 2。另外，Na⁺離子和 I⁻離子之間的距離分別是 3.20Å 和 2.91Å。這些鍵長都分別介於固態 NaI 的晶格長度(3.24Å) 和氣態分子 NaI 的鍵長(2.71Å)。

2. NaI 會盤繞在具有螺旋狀的 PEO 鏈，而且具有週期性(7.98Å)，這螺旋狀的 PEO 的結構是以下列的排列方式來形成，如附圖六。



3. 每一個 Na⁺離子與高分子的鍵上的三個氧原子和兩個 I⁻離子形成配位，其中 Na⁺離子和 O 原子的距離分布

於 2.22Å 和 2.75Å,參附圖七。

4.其中質量比為 3 : 1 (EO : NaI)

在 PEO-LiCF₃SO₃ 的結構方面可以看到的是：

1.Li⁺ 離子和 CF₃SO₃⁻ 離子團的排列和 PEO-NaI 的 Na⁺ 離子和 I⁻離子一樣交互的相連而形成一個鋸齒的長鏈，而在 Li⁺ 離子和 CF₃SO₃⁻ 離子團的配位數上也相同都是 2，Li⁺與 CF₃SO₃⁻ 離子團上不同的兩個氧原子的距離分為 2.21Å 和 2.14Å。附圖八、附圖九、附圖十

2.Li⁺ 離子和 CF₃SO₃⁻ 離子團也和 Na⁺離子和 I⁻離子一樣有類的情形會盤繞在具有螺旋狀的 PEO 鏈。

3.Li⁺離子與高分子的鏈上的三個氧原子和 CF₃SO₃⁻ 離子團上的不同的兩個氧原子形成配位與 PEO 鏈上的三個氧原子的距離分為 2.38Å、2.01Å 和 1.72Å，參附圖十。

4.其中質量比為 3 : 1 (EO : LiCF₃SO₃)。

第二階段，我們將利用非常簡單的力場計算來對這個晶格結構作模擬。在此之前我們先行使用了 gaussian 94 粗略的計算了 NaI 和 LiCF₃SO₃ 中的陰陽離子所帶的電荷，在之前的計算中因為沒有考慮到離子性固体溶入 PEO 鏈後，

會形成帶電荷的正負離子或離子團，進而導致在力場模擬之會發生結構的再現性不好，或是最後模擬出來的擴散係數與實驗有相當有的差距的情況發生。計算是在 SGI 的工作站來執行，所用的軟體是由 MSI 的 Cerius2 介面提供的。當選擇好力場後要執行能量最小化時，必需要注意的是不可以一開始就給予單晶格的晶格邊長及角度，有太大的自由度最好依次給予自由度，否則在做能量最小化結構會整個改變掉。簡單的力場計算來對這個晶格結構作模擬計算的結果可參考表一、二。由計算的結果我們得知簡單的力場計算的確很精確的預測晶格長度，高分子鏈的分子結構，但是 Na^+ 離子和高分子間或 Na^+ 和 I 的相對位置則有顯著的誤差， LiCF_3SO_3 與 NaI 也有類似的結果。

第三階段，利用我們做分子動態模擬後收集的資料，來分析擴散係數（DF）和空間結構關係（RDF），在此需要特注意的是收集資的時間必需要大於 100PS，否則所做出來的擴散係數和空間結構關係，將會出現誤差，這是由於分子動態模擬是一種使用牛頓力學的方式，來表現出原子的速度在該溫度下的分佈情形，固若是模擬的時間不足時，分佈的情形就會與熱力學函數在該溫度的分佈，有較大的出入的情形發生。

除了 PEO-NaI 與 $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ 結構之外我們也試著用電腦模擬分子運動中加入不同的陰陽離子如： NaBr 、 LiI 及

NaCF_3SO_3 ，並分別計算它們在聚合物（PEO）中的擴散係數（DF），我們希望藉由如此的計算而能合理且正確地預測這種固態聚合物電解質中的離子導電性，參附表七。

除了在相溫度下的討論，我們也模擬了 PEO 離子固體在不同溫度下，擴散係數（DF），參附表八。

在電子結構的計算方面，我們可以得到該結構的幾何最佳結構，參附表三、附表四，附表五，附表六，由計算的結果我們得知，電子結構的計算相較之比簡單的力場計算，有著更高的準確度，不論在聚合物鏈的分子結構，或是 Na^+ 離子和聚合物間或 Na^+ 和 I 的相對位置，都有著相當的準確度，由其在 PEO- LiCF_3SO_3 所表現出來的數據更簡單的力場計算所不能及的，固用它來探討該系統的電子結構，應是相當的適合的。

五、結果與討論

(1) 分子動態模擬

由於純的 PEO 高分子並不具有導電的能力，但若是在 PEO 中加入離子化合物，形成 PEO 離子化合物後就具有了導電的能力，所以我們可以推想而知，在 PEO 離子化合物中具有傳遞電子能力應是離子化合物。就像在水溶液中加入鹽類後可以導電的機制是相類似的，在 PEO 離子化合物中的離子化合物在 PEO 中解離成陰陽離子，但是 PEO 離子化合物的導電的能力卻是如此的大，顯然是 PEO 鏈與解離後陰陽離子的相互作用有其特別之處。在 PEO 離子化合物的此類系統中我們約略可以分成五個部分來加以討論，分別是：(1)陽離子與 PEO 鏈上的 O、(2)陽離子與陽離子、(3)陽離子與陰離子、(4)陰離子與陰離子、(5)陰離子與 PEO 鏈上的 C，其中 (3)的作用力為陰陽離子對(ion pair)，而(2)、(4)為離子的聚集情形(cluster)。

1. 在 PEO-NaI 和 PEO-LiI 中有著相同的陰離子 I⁻，兩者的不同在於陽離子，一個是 Na⁺另一個是 Li⁺，我們先前的討論過 PEO-NaI 或 PEO-LiI 的每一個 Na⁺或 Li⁺離子與高分子的鏈上的三個氧原子和兩個 I⁻離子形成配位，所以

若是要討論 Na^+ 或 Li^+ 離子的擴散係數，我們必需要討論陽離子與 PEO 鏈上的 O、陽離子與陰離子這兩個作用力。依著常理來判斷應該是 Li^+ 的擴散係數會較 Na^+ 來得大，因為 Li 的原子較 Na 來的小，理應 Li 比較不會被 PEO 鏈上的氧抓住，但事實不然反而是 Na 的擴散係數大（參附表七），在陽離子與 PEO 鏈上的 O 空間結構關係（RDF），參附圖十一之圖 1，為 Na(藍)或 Li(紅)對 O 的空間結構關係（RDF）圖，顯示了 PEO-NaI 和 PEO-LiI 中的 Na 或 Li 原子在空間中距離 2.0\AA 到 3.5\AA 被大量的 O 包圍。所以若是陽離子和 O 的距離愈近，而且數量上又多的話，就是該陽離子與 O 的作用力較強，也就是意味它的擴散係數會較小。

若是把 Y 軸 $g(r)dr$ 給積分起來了可得 $\int g(r)dr$ ，再將 r 與 $\int g(r)dr$ 作圖可得到附圖十一之圖 2 的圖，圖中我們可以更明顯的看出 PEO-LiI 中的 Li 陽離子與 O 的作用力較強，所以 Li 的擴散係數應較小，以上是我們比較陽離子與 O 的作用力。在陽離子與陰離子作用力我們可以參考附圖十二，從中我們可以看出 Li 與 O 有的作用力較大，所以在 PEO-NaI 中的 Na 離子與 I 離子會有較大的擴散係數。雖然綜合以上的兩個作用力的討論我們可以明顯的看出，Na 離子會有較高的擴散係數，但另有一個要素是我們也所要考慮的，就是陽離子本身的分

散情形，我們也可以得到附圖十三之的陽離子與陽離子結構關係圖，若是同種離子分散得比較開，所表示的是其比較不易形成離子團（cluster），比較不易被 PEO 鏈或陰離子束縛住，也意味著陽離子可以有較大的活動能力，固應當會有較高的擴散係數。從附圖的兩張圖看來在 PEO-NaI 和 PEO-LiI 中的 Na^+ 與 Li^+ 的分散情形應是差不多的，所以綜合以上的三種空間結構關係圖的比較，可以明白的解釋 Na^+ 的擴散係數比 Li^+ 大的原因。

在陰離子的比較方面，跟陽離子的比較是相當的類似的，我們一樣可以比較三種空間結構關係圖，分別是陽離子與陰離子、陰離子與 PEO 鏈上的 C 的作用力和陰離子與陰離子分離情形，在陽離子與陰離子的作用力方面我們已經在前討論過（參附圖十二），得知在 PEO-NaI 中的 I 與陽離子的作用力較小，所以會有高的擴散係數，但是 I 離子與陽離子的距離約在 3.35 Å，距離稍遠所以這個因素的影響會比較小。在陰離子與 PEO 鏈上的 C 的作用力 m_n ，參附圖十四，從在圖中我們可知，I 離子與 PEO 鏈上的 C 的作用力是相當接近的，而且 I 離子與 PEO 鏈上的 C 距離又是相當的遠（約在 4.5 Å），所以其作用力也小，固此一因素我們可忽略。在最後一個陰離子與陰離子分離情形，參附圖十五，我們可以看到 PEO-LiI 中的 I 離子，有比較好的分散情形，所以 PEO-LiI 中的 I 離子

會有比較高的擴散係數。綜合以上的因素我可以看出 PEO-LiI 中的 I 離子會有比較高的擴散係數的主要因素是陰離子與陰離子分離情形。由於我們所有的模擬中陰離子與 PEO 鏈上的 C 的距離都過於遠以致於它的影響是可以忽略的，所以以下的討論我們將此因素忽略。

2. 與 PEO-NaI 和 PEO-LiI 有著相同的陰離子而陽離子不同的另一組是 PEO-NaCF₃SO₃ 和 PEO-LiCF₃SO₃，由於在這個系統中是陰離子團（CF₃SO₃），而不是陰離子所以我們沒有討論陽離子與陰離子、陰離子與陰離子、陰離子與 PEO 鏈上的 C 這三個因素的影響，在參附圖十六之圖 1 與圖 2 的對 O 的空間結構關係，後可以得知 Na 與 O 的作用力較小而且距離亦較遠，所以擴散係數應較大。但由附圖十七我們所得的卻是 Na 的離子相距的較近，所以擴散係數應較小。以上的兩種結果看來是相互衝突，所以必須比較兩效應的大小，因為 Li⁺的擴散係數比 Na⁺大，就結果看來陽離子與 O 的作用力的效應顯然是比離的分散效應來的小。

3. 若就陽離子相同而有不同的陰離子而言，PEO-NaI 和 PEO-NaCF₃SO₃ 就是其中的一組，在附圖十八中是其空間結構關係圖的比較，在與 O 的作用力上陰離子 CF₃SO₃

比顯的比 I 所造成的影響大，但是 PEO-CF₃SO₃ 中所考慮的陽離子與 PEO 鏈上的 O 的作用力，是考慮了 Na 離子與 5 個 O 的配位(參附圖十)，但 PEO-NaI 中所考慮的陽離子與 PEO 鏈上的 O 的作用力只是考慮了 Na 離子與 3 個 O 的配位(參附圖七)，所以若是加上這個因素的話可能 PEO-NaI 中的 Na 離子有較高的擴散係數，但是 PEO-NaI 中的 I 離子與 Na 離子的距離約在 3.35 Å(參附圖十二)，距離稍遠所以這個因素的影響會比較小，故綜合以上我們可以說 PEO-Na 與 PEO-CF₃SO₃ 可能會有差不多的擴散係數。而在附圖十九中我們可清楚的看到 PEO-NaI 的 Na 離子比較沒有分散的情形，這也意味著 I 離子使得 PEO 鏈比較緊縮，使得 Na 離子比較不易有活動的能力，所以 PEO-NaCF₃SO₃ 中的 Na 離子擴散係數會較大，而又綜合以的兩個要素而言 PEO-NaCF₃SO₃ 中的 Na 離子擴散係數較大是很合理的。

4. 另一種陽離子相同而有不同的陰離子的組合是，PEO-LiCF₃SO₃ 與 PEO-LiI 的組合參附圖二十，就它們的陽離子對 O 的空間結構關係圖而言我們可看到 PEO-LiCF₃SO₃ 中的 Li 有跟較多的 O 配位，但這跟 PEO-NaI 和 PEO-NaCF₃SO₃ 的合組是相當的相似，所以這個競爭的要素應可以省略。若是參照附圖二十一，可看出 I 離

子會使 PEO 鏈較緊縮所會使 Li 離子的擴散係數變小。

5. 最後一組我們所要討論的是，PEO-NaI 與 PEO-NaBr 的組合，這一組相當不同的一點是，有相同的陽離子，但卻有不同的陰離子，這與 PEO-NaI 和 PEO-NaCF₃SO₃ 所遇到的情形是有所不同的，因為在這一組中我們所要比較的是陰離子在，具有同一陽離子下不同種類陰離子（I 和 Br）的擴散係數，參附圖二十二中我們可看到陰離子的分離情形可以說是幾乎重疊的，由於 Br 離子比 I 離子的離子半徑小，所以我們可以說 Br 離子的分離情形。在附圖二十三是陰離子與陽離子的作用力，在圖中我們可以看到，PEO-NaI 與 PEO-NaBr 中 PEO-NaBr 的陰離子與陽離子的作用力比 PEO-NaI 小一點點，但是由於 Br 離子比 I 離子的離子半徑小，所以我們可以把這個因素忽略。綜合以上我們可以得到 PEO-NaBr 有比較大的擴散係數。

以上各組比較皆是在相同溫度之下(400K)。我們並且考慮到了溫度的效應，作了在 300K PEO 離子固體的擴散係數的模擬。因為 PEO 中溶入離子固體的這類化合物，能夠導電的狀態是非結晶狀態，而隨著溫度的升高非結晶狀態

的比例也會隨著增加，若是依照這樣的推斷我們可預測，PEO 離子固體的擴散係數，應會隨著溫度的升高而升高。參考附表七、八的數據，我們可以得知電腦模擬後的結果與我們所預測的相符（除了 PEO-LiI）。

PEO-LiI 的擴散係數並沒有隨著溫度的升高而升高，亦可以由空間結構關係圖來加以解釋。在陽離子與 PEO 鏈上的 O 作用力上（參附二十四），我可以看到在 400 K 時的空間結構關係圖的曲線與 300 K 的幾乎是重疊的，由其在 Li-O 的距離近之時（2.10Å~2.50Å），而在陽離子與陽離子的作用力上（參附二十五），的情形與陽離子與 PEO 鏈上的 O 作用力，是相似的情況，但我們可以注意到在 3.30Å~3.70Å 的區域之中，400 K 時的 Li 離子的距近，雖然在 3.80Å~4.80Å 的這個區域，是 300 K 的 Li 離子較沒有分散，但是若以權重而言在 3.30Å~3.70Å 的這個區域，所占的比重是比 3.80Å~4.80Å 的這個區域，故在陽離子的分散情形的比較上我們可以看出它對 300 K 的 Li 離子的擴散係數是在有正面的影響。

最後個跟個陽離有關的作用因素是 Li 離子與 I 離子的作用力（參附二十六），在 2.50Å~2.70Å 的區域中我們可看到 400K 的 Li 離子與 I 離子有較近的距離，而就如同 Li 離子的分散情形中我們所看到的一樣，我們首先考慮的距離近的影響，所以我們可以在陰陽離子的作用力上，與 Li 離

子的分散情形中，得知 400K 的 Li 離子為何會有比較小的擴散係數。

在陰離子的方面我們已看到 Li 離子與 I 離子的作用力（參附二十六），會使得 400K 的 I 離子有較大的束縛，而使得，它的擴散係數較小。在 I 離子的分散情形（參附二十六），上我們亦可看到同以上因素相類似的情形，在 4.70Å ~ 5.25Å 的區域中 300K 的 I 離子也是些微的比 400K 的 I 離子有分散的情況，所以綜合以上的兩個比較後我們可以得到，在 300K 的 I 離子有較高的擴散係數。

(2) 電子結構的計算

而在密度泛函計算中我們希望可以看到此類高分子化合物的微觀情形（鍵結方式），而不是像分子動態模擬只能看到巨觀的結果，但是由於時間上的因素，所以我們只能先利用所計算出幾何結構最佳化，來解釋導電的能力與幾何結構的關係。在分子動態模擬中分析，將影響擴散係數的因素為分成作用力與離子的分散情形，而在電子結構的計算中我們只有幾何結構最佳的數據，所以我們只看，陰離子、陽離子與 PEO 鏈之間的作用力的情形。在電子結構的計算中我們只有計算 PEO-NaI 和 PEO-LiCF₃SO₃，所以以下的討論中我們只先討論，PEO-NaI 和 PEO-LiCF₃SO₃ 的幾何結構和擴散係數。

附表九、附表十為 PEO-NaI 和 PEO-LiCF₃SO₃ 的陽離子與陰離子和 PEO 上的 O 的距離之 X-ray 數據與幾何結構最佳化的數據比較，從數據我們可看到 X-ray 結構與幾何結構最佳化的數據是可接受的，由其是在這麼大的系統。在幾何結構最佳化的數據中我們可以看到 PEO-NaI 中 Na 離子與 I 離子在的距離分為 3.077 Å、3.101 Å，Na 離子與 PEO 鏈上的 O 的距離分別為 2.209 Å、2.863 Å、2.265 Å。而 PEO-LiCF₃SO₃ 中 Li 離子與 CF₃SO₃ 陰離子團中的兩個 O，O₄、O₅ 的距離分別為 1.927 Å、1.888 Å，而 PEO 鏈上的 O，

O_1 、 O_2 、 O_3 的距離分別為 2.500Å、2.00Å、1.946Å。由先前的空間結構關係圖與擴散係數的關係中我們可以知道，當 PEO 鏈上的 O 與陽離子的作用力小的時候，會有較大擴散係數，或當陰離子與陽離子的作用力小的時候，亦會有相同的情形。但我們從附表九、附表十所得的數據中，所看到的情形，卻是 PEO-LiCF₃SO₃ 的 Li 離子與 PEO 鏈上的 O 和 CF₃SO₃ 陰離子團的 O 有較強的作用力，但是它卻有著比 PEO-NaI 的 Na 離子有大的擴散係數。但相較於 PEO-NaI 的 Na 離子，PEO-LiCF₃SO₃ 的 Li 離子與 CF₃SO₃ 陰離子團的 O 和 PEO 鏈上的 O 都有著極為強大的作用力，但是 Li 離子與陰離子團和 PEO 鏈的作用力卻是相當的接近，而 PEO-NaI 的 Na 離子與 I 離子和 PEO 鏈的作用力卻是相差極大的，所以會導致於在 PEO-NaI 中的 Na 離子反而會感受到 I 離子和 PEO 鏈的作用力，所以會有較小的擴散係數。

六、結論及建議

我們在 PEO 中加入不同的陰陽離子，例如 NaI、LiI、NaBr、 NaCF_3SO_3 和 LiCF_3SO_3 ，以便比較在相同溫度下模擬其分子運動所得到的擴散係數，進而預測其導電性的差異。根據電腦模擬所描述的不同 PEO 與離子固體的組合，我們可以清楚地明白在不同的離子固體下其陰陽離子的擴散係數會不同，所以我們可以藉由擴散係數計算來推測其陰陽離子導電性。同時我們也在不同溫度的效應下，看到 PEO 中的陰陽離子在不同的溫度下的比較，與實驗的結果是的一致（除了 PEO-LiI）。由於我們計算的結果與實驗的結果符合，所以証明了分子動態模擬(MD)應是可行的。最後我們希望經由電子結構的分析（如：partial density of state），可以用來幫我們了解 PEO 中的陰陽離子的鍵結方式，能更進一步瞭解其他可能的控制因素來提高其導電性。

七、參考文獻

1. Wright .P. V. Br. Ploym. J. 1975, 7, 319
2. Armand M. B., Chabagno, J. M. and Duclot M., Second International Meeting on Solid Electrolyte, St. Andrews, Scotland, 20-22 September 1978, Extended Abstract
3. G. Jacucci and A. Rahman, J. Chem. Phys., 1978, 69, 4117
4. M. J. Gillan and M. Dixon, J. Phys. C, 1980, 13, 1901
5. M. L. Wolf, J. R. Walker and C. R. A. Catlow, J. Phys. C : Solid St. Phys., 1984, 17, 6623
6. Yozo Chatani and Sigeru Okamura, Polymer, 1987, 28, 1815
7. A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III and W. M. Skiff, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114 ,1024
8. A. K. Rappe and K. S. Colwell, Inorg. Chem., 1993, 32, 3438
9. Y. Takahashi and H. Tadokoro, Macromolecules 6 (1973), 672
10. M. Forsyth, V. A. payne, M. A. Ratner, S. W. de leeuw and D. F. Shriver, Solid State Ionics, 1992, 53-56, 1101
11. C. R. A. Catlow and M. J. Norgett, J. Phys. C : Solid St. Phys., 1973, 6, 1325
12. P. Hohenberg ; W. Kohn Phys. Rev. B 1964, 136, 864
13. R. G. Parr ; W. Yang "Density-functional Theory of Atoms and Moleculars," Oxford University Press, 1989

- 14.J.P. Perdew : W. Yue Phys. Rev. B1986,33,8800
- 15.W.Kohn ; L. J. Sham Phys. Rev. A 1965,140,1133
- 16..H. J. Monkhorst ; J. D. Pack Phys. Rev. B1976, 13,5188
- 17.M. C. Payne ; M. P. Teter ; D.C. Allan ; T. A. Arias ; J. D. Joannopoulos Reviews of modern Physics 1992, 64 1045
- 18.郭于慈, “矽烷分子在 Si (100) 和 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (100) 表面化學氣相沉澱反應的理論計算”

八、附表

附表一 PEO-NaI 之簡單的力場計算實驗數據及計算結果比較

PEO-NaI 之實驗數據及計算結果比較，括弧內數據為實驗值

	Bond length (Å)		Bond angle (deg)		Internal rotation angle (deg)
O ₁ -C ₁	1.411 (1.447)	O ₁ -C ₁ -C ₂	108.9 (108.5)	O ₁ -C ₁ -C ₂ -O ₂	-61.5 (-60.5)
C ₁ -C ₂	1.521 (1.545)	C ₁ -C ₂ -O ₂	109.2 (109.7)	C ₁ -C ₂ -O ₂ -C ₃	178.5 (180.0)
C ₂ -O ₂	1.411 (1.385)	C ₂ -O ₂ -C ₃	109.5 (109.7)	C ₂ -O ₂ -C ₃ -C ₄	179.4 (-179.7)
O ₂ -C ₃	1.411 (1.435)	O ₂ -C ₃ -C ₄	109.4 (106.0)	O ₂ -C ₃ -C ₄ -O ₃	-60.6 (-73.4)
C ₃ -C ₄	1.520 (1.570)	C ₃ -C ₄ -O ₃	109.7 (106.5)	C ₃ -C ₄ -O ₃ -C ₅	179.1 (-177.8)
C ₄ -O ₃	1.411 (1.416)	C ₄ -O ₃ -C ₅	109.4 (106.5)	C ₄ -O ₃ -C ₅ -C ₆	178.2 (-179.4)
O ₃ -C ₅	1.413 (1.493)	O ₃ -C ₅ -C ₆	109.2 (104.5)	O ₃ -C ₅ -C ₆ -O ₁ '	67.0 (62.3)
C ₅ -C ₆	1.523 (1.577)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '	109.1 (107.7)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	176.6 (178.1)
C ₅ -O ₁ '	1.410 (1.419)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	109.7 (107.8)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '-C ₂ '	175.0 (-177.6)

附表二 PEO-LiCF₃SO₃ 之簡單的力場計算實驗數據及計算結果比較

PEO-LiCF₃SO₃ 之實驗數據及計算結果比較，括弧內數據為實驗值

	Bond length (Å)		Bond angle (deg)		Internal rotation angle (deg)
O ₁ -C ₁	1.414 (1.419)	O ₁ -C ₁ -C ₂	109.6 (108.5)	O ₁ -C ₁ -C ₂ -O ₂	-68.0 (-64.3)
C ₁ -C ₂	2.525 (1.561)	C ₁ -C ₂ -O ₂	109.6 (107.8)	C ₁ -C ₂ -O ₂ -C ₃	175.0 (-166.5)
C ₂ -O ₂	2.412 (1.393)	C ₂ -O ₂ -C ₃	110.1 (109.9)	C ₂ -O ₂ -C ₃ -C ₄	174.4 (177.7)
O ₂ -C ₃	2.413 (1.447)	O ₂ -C ₃ -C ₄	109.7 (110.6)	O ₂ -C ₃ -C ₄ -O ₃	62.5 (44.0)
C ₃ -C ₄	2.525 (1.557)	C ₃ -C ₄ -O ₃	108.9 (109.8)	C ₃ -C ₄ -O ₃ -C ₅	-160.0 (-158.8)
C ₄ -O ₃	2.412 (1.405)	C ₄ -O ₃ -C ₅	110.2 (114.4)	C ₄ -O ₃ -C ₅ -C ₆	-177.7 (-176.5)
O ₃ -C ₅	2.412 (1.416)	O ₃ -C ₅ -C ₆	109.0 (105.5)	O ₃ -C ₅ -C ₆ -O ₁ '	-74.4 (-70.3)
C ₅ -C ₆	2.525 (1.583)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '	109.4 (105.8)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	169.6 (166.9)
C ₆ -O ₁ '	2.414 (1.442)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	109.7 (107.8)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '-C ₂ '	173.1 (162.4)

附表三 PEO-NaI 電子結構計算實驗數據及計算結果比較，其近似法為 LDA

PEO-NaI 之實驗數據及計算結果比較，括弧內數據為實驗值

	Bond length (Å)		Bond angle (deg)		Internal rotation angle (deg)
O ₁ -C ₁	2.471 (1.447)	O ₁ -C ₁ -C ₂	108.6 (108.5)	O ₁ -C ₁ -C ₂ -O ₂	-67.4 (-60.5)
C ₁ -C ₂	3.500 (1.545)	C ₁ -C ₂ -O ₂	108.4 (109.7)	C ₁ -C ₂ -O ₂ -C ₃	-176.9 (180.0)
C ₂ -O ₂	3.477 (1.385)	C ₂ -O ₂ -C ₃	111.6 (109.7)	C ₂ -O ₂ -C ₃ -C ₄	179.4 (-179.7)
O ₂ -C ₃	3.493 (1.435)	O ₂ -C ₃ -C ₄	106.9 (106.0)	O ₂ -C ₃ -C ₄ -O ₃	59.6 (-73.4)
C ₃ -C ₄	3.508 (1.570)	C ₃ -C ₄ -O ₃	105.9 (106.5)	C ₃ -C ₄ -O ₃ -C ₅	174.7 (-177.8)
C ₄ -O ₃	3.475 (1.416)	C ₄ -O ₃ -C ₅	110.6 (106.5)	C ₄ -O ₃ -C ₅ -C ₆	-175.4 (-179.4)
O ₃ -C ₅	3.479 (1.493)	O ₃ -C ₅ -C ₆	106.0 (104.5)	O ₃ -C ₅ -C ₆ -O ₁ '	-67.4 (62.3)
C ₅ -C ₆	3.499 (1.577)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '	108.1 (107.7)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	-176.1 (178.1)
C ₆ -O ₁ '	3.484 (1.419)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	106.2 (107.8)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '-C ₂ '	176.3 (-177.6)

附表四 PEO-NaI 電子結構計算實驗數據及計算
結果比較，其近似法為 GGA

PEO-NaI 之實驗數據及計算結果比較，括弧內數據為實驗
值

	Bond length (Å)		Bond angle (deg)		Internal rotation angle (deg)
O ₁ -C ₁	1.488 (1.447)	O ₁ -C ₁ -C ₂	107.5 (108.5)	O ₁ -C ₁ -C ₂ -O ₂	-69.9 (-60.5)
C ₁ -C ₂	1.500 (1.545)	C ₁ -C ₂ -O ₂	107.6 (109.7)	C ₁ -C ₂ -O ₂ -C ₃	176.4 (180.0)
C ₂ -O ₂	1.493 (1.385)	C ₂ -O ₂ -C ₃	111.4 (109.7)	C ₂ -O ₂ -C ₃ -C ₄	178.9 (-179.7)
O ₂ -C ₃	1.510 (1.435)	O ₂ -C ₃ -C ₄	105.7 (106.0)	O ₂ -C ₃ -C ₄ -O ₃	68.9 (-73.4)
C ₃ -C ₄	1.513 (1.570)	C ₃ -C ₄ -O ₃	105.7 (106.5)	C ₃ -C ₄ -O ₃ -C ₅	175.3 (-177.8)
C ₄ -O ₃	1.500 (1.416)	C ₄ -O ₃ -C ₅	110.9 (106.5)	C ₄ -O ₃ -C ₅ -C ₆	-177.1 (-179.4)
O ₃ -C ₅	1.505 (1.493)	O ₃ -C ₅ -C ₆	105.6 (104.5)	O ₃ -C ₅ -C ₆ -O ₁ '	-67.4 (62.3)
C ₅ -C ₆	1.496 (1.577)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '	107.9 (107.7)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	-176.0 (178.1)
C ₆ -O ₁ '	1.502 (1.419)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	105.9 (107.8)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '-C ₂ '	-179.3 (-177.6)

附表五 PEO-LiCF₃SO₃ 電子結構計算實驗數據及
計算結果比較，其近似法為 LDA

PEO-LiCF₃SO₃ 之實驗數據及計算結果比較，括弧內數據為實驗值

	Bond length (Å)		Bond angle (deg)		Internal rotation angle (deg)
O ₁ -C ₁	1.467 (1.419)	O ₁ -C ₁ -C ₂	107.2 (108.5)	O ₁ -C ₁ -C ₂ -O ₂	-74.6 (-64.3)
C ₁ -C ₂	1.507 (1.561)	C ₁ -C ₂ -O ₂	106.4 (107.8)	C ₁ -C ₂ -O ₂ -C ₃	-165.5 (-166.5)
C ₂ -O ₂	1.481 (1.393)	C ₂ -O ₂ -C ₃	111.6 (109.9)	C ₂ -O ₂ -C ₃ -C ₄	177.2 (177.7)
O ₂ -C ₃	1.482 (1.447)	O ₂ -C ₃ -C ₄	104.2 (110.6)	O ₂ -C ₃ -C ₄ -O ₃	59.5 (44.0)
C ₃ -C ₄	1.514 (1.557)	C ₃ -C ₄ -O ₃	105.4 (109.8)	C ₃ -C ₄ -O ₃ -C ₅	-172.0 (-158.8)
C ₄ -O ₃	1.491 (1.405)	C ₄ -O ₃ -C ₅	110.1 (114.4)	C ₄ -O ₃ -C ₅ -C ₆	175.4 (-176.5)
O ₃ -C ₅	1.508 (1.416)	O ₃ -C ₅ -C ₆	105.5 (105.5)	O ₃ -C ₅ -C ₆ -O ₁ '	-60.1 (-70.3)
C ₅ -C ₆	1.503 (1.583)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '	105.8 (105.8)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	172.6 (166.9)
C ₆ -O ₁ '	1.484 (1.442)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	108.8 (107.8)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '-C ₂ '	162.0 (162.4)

附表六 PEO-LiCF₃SO₃ 電子結構計算實驗數據及
計算結果比較，其近似法為 GGA

PEO-LiCF₃SO₃ 之實驗數據及計算結果比較，括弧內數據為實驗值

	Bond length (Å)		Bond angle (deg)		Internal rotation angle (deg)
O ₁ -C ₁	1.492 (1.419)	O ₁ -C ₁ -C ₂	106.2 (108.5)	O ₁ -C ₁ -C ₂ -O ₂	-73.6 (-64.3)
C ₁ -C ₂	1.510 (1.561)	C ₁ -C ₂ -O ₂	105.4 (107.8)	C ₁ -C ₂ -O ₂ -C ₃	-160.8 (-166.5)
C ₂ -O ₂	1.506 (1.393)	C ₂ -O ₂ -C ₃	112.1 (109.9)	C ₂ -O ₂ -C ₃ -C ₄	171.6 (177.7)
O ₂ -C ₃	1.497 (1.447)	O ₂ -C ₃ -C ₄	104.7 (110.6)	O ₂ -C ₃ -C ₄ -O ₃	53.9 (44.0)
C ₃ -C ₄	1.516 (1.557)	C ₃ -C ₄ -O ₃	104.7 (109.8)	C ₃ -C ₄ -O ₃ -C ₅	-178.7 (-158.8)
C ₄ -O ₃	1.501 (1.405)	C ₄ -O ₃ -C ₅	109.9 (114.4)	C ₄ -O ₃ -C ₅ -C ₆	-178.7 (-176.5)
O ₃ -C ₅	1.514 (1.416)	O ₃ -C ₅ -C ₆	105.1 (105.5)	O ₃ -C ₅ -C ₆ -O ₁ '	-62.3 (-70.3)
C ₅ -C ₆	1.503 (1.583)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '	105.9 (105.8)	C ₅ -C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	167.8 (166.9)
C ₆ -O ₁ '	1.498 (1.442)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '	109.5 (107.8)	C ₆ -O ₁ '-C ₁ '-C ₂ '	170.7 (162.4)

附表七、在 400 K 的溫度下當中 PEO 溶入以下的
離子固體之擴散係數之比較

	Na	Li	I	Br
NaI	4.02E-9		6.87E-10	
NaBr	3.71E-9			5.12E-9
LiI		2.98E-9	2.48E-9	
LiCF ₃ SO ₃		6.83E-8		
NaCF ₃ SO ₃	5.53E-8			

附表八、在 300 K 的溫度下當中 PEO 溶入以下的
離子固體之擴散係數之比較

	Na	Li	I	Br
NaI	1.87E-9		2.88E-10	
NaBr	2.94E-9			3.62E-9
LiI		4.13E-9	8.31E-9	
LiCF ₃ SO ₃		4.49E-8		
NaCF ₃ SO ₃	5.05E-8			

附表九

PEO-I 中 Na 離子與 $I_{1,2}$ 離子和 PEO 上的 $O_{1,3}$ 的距離的 X-ray 數據與幾何結構最佳化的數據比較

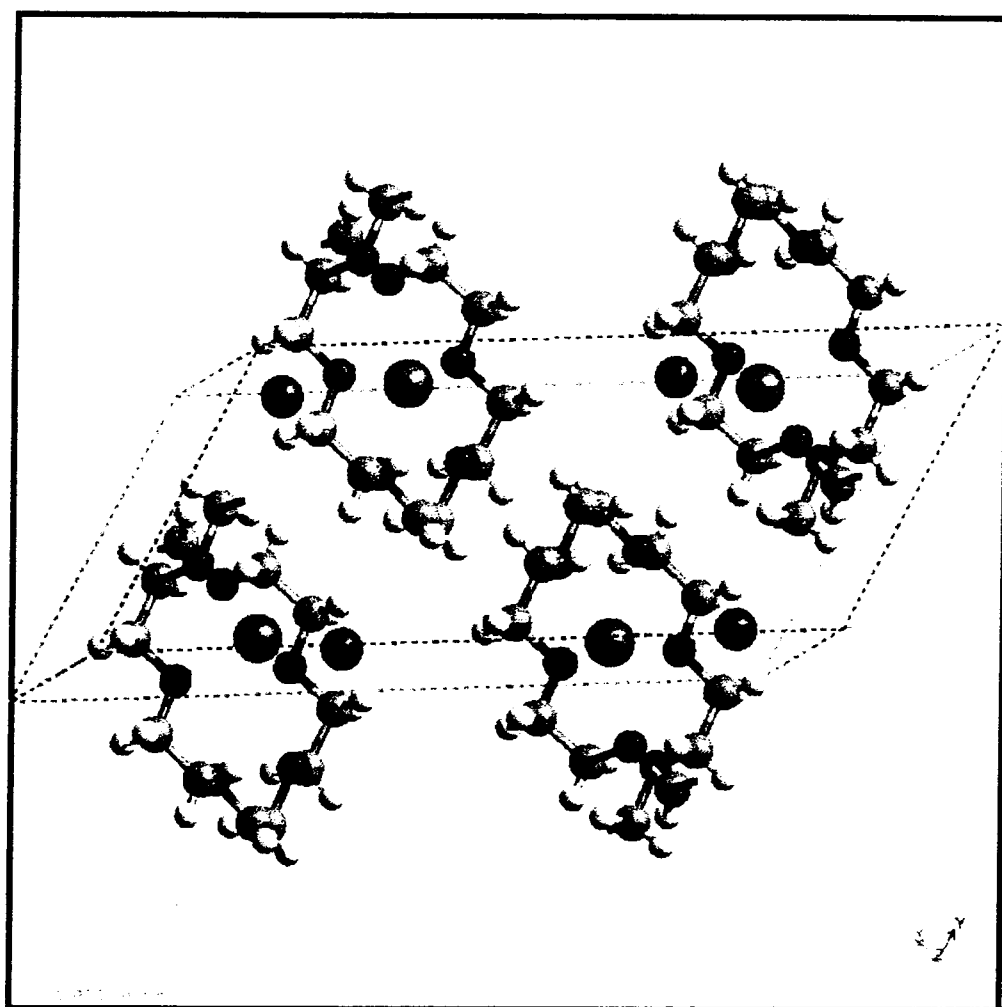
	X-ray	幾何結構最佳化
Na- O_1	2.703Å	2.209Å
Na- O_2	2.484Å	2.863Å
Na- O_3	2.283Å	2.265Å
Na- I_1	3.201Å	3.077Å
Na- I_2	2.909Å	3.101Å

附表十

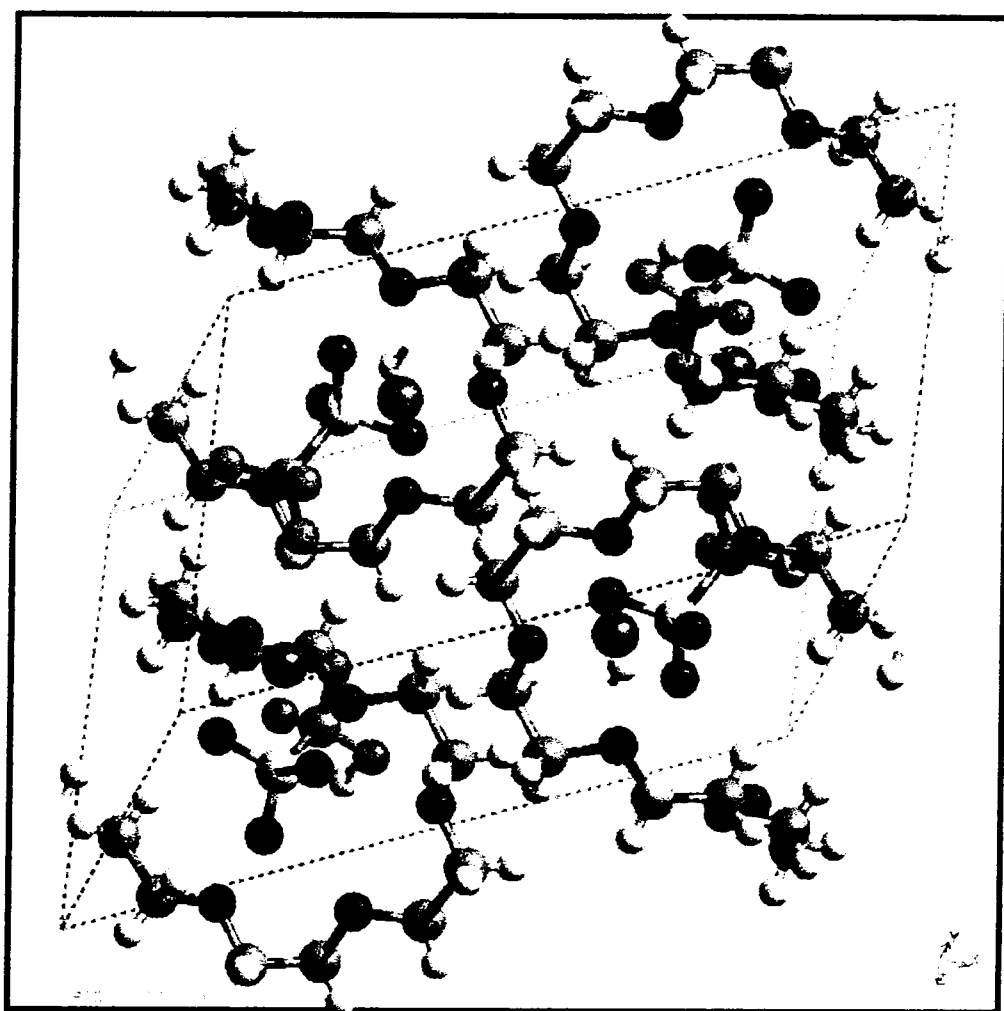
PEO-LiCF₃SO₃ 中 Li 離子與 CF₃SO₃ 上的 $O_{4,5}$ 和 PEO 上的 $O_{1,3}$ 距離的 X-ray 數據與幾何結構最佳化的數據比較

	X-ray	幾何結構最佳化
Na- O_1	2.390Å	2.500Å
Na- O_2	2.009Å	2.000Å
Na- O_3	1.723Å	1.946Å
Na- O_4	2.206Å	1.927Å
Na- O_5	2.137Å	1.888Å

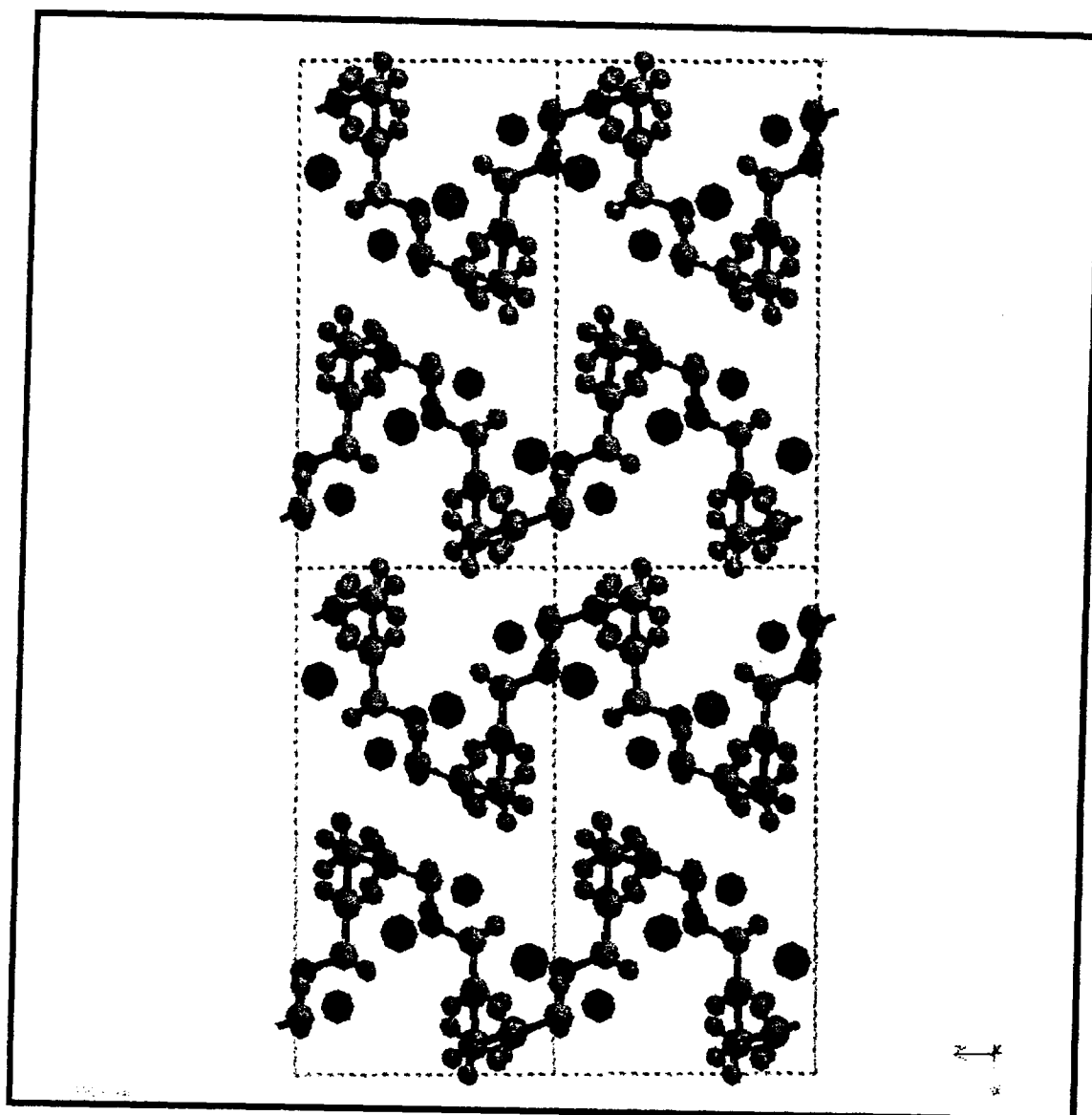
九、附圖



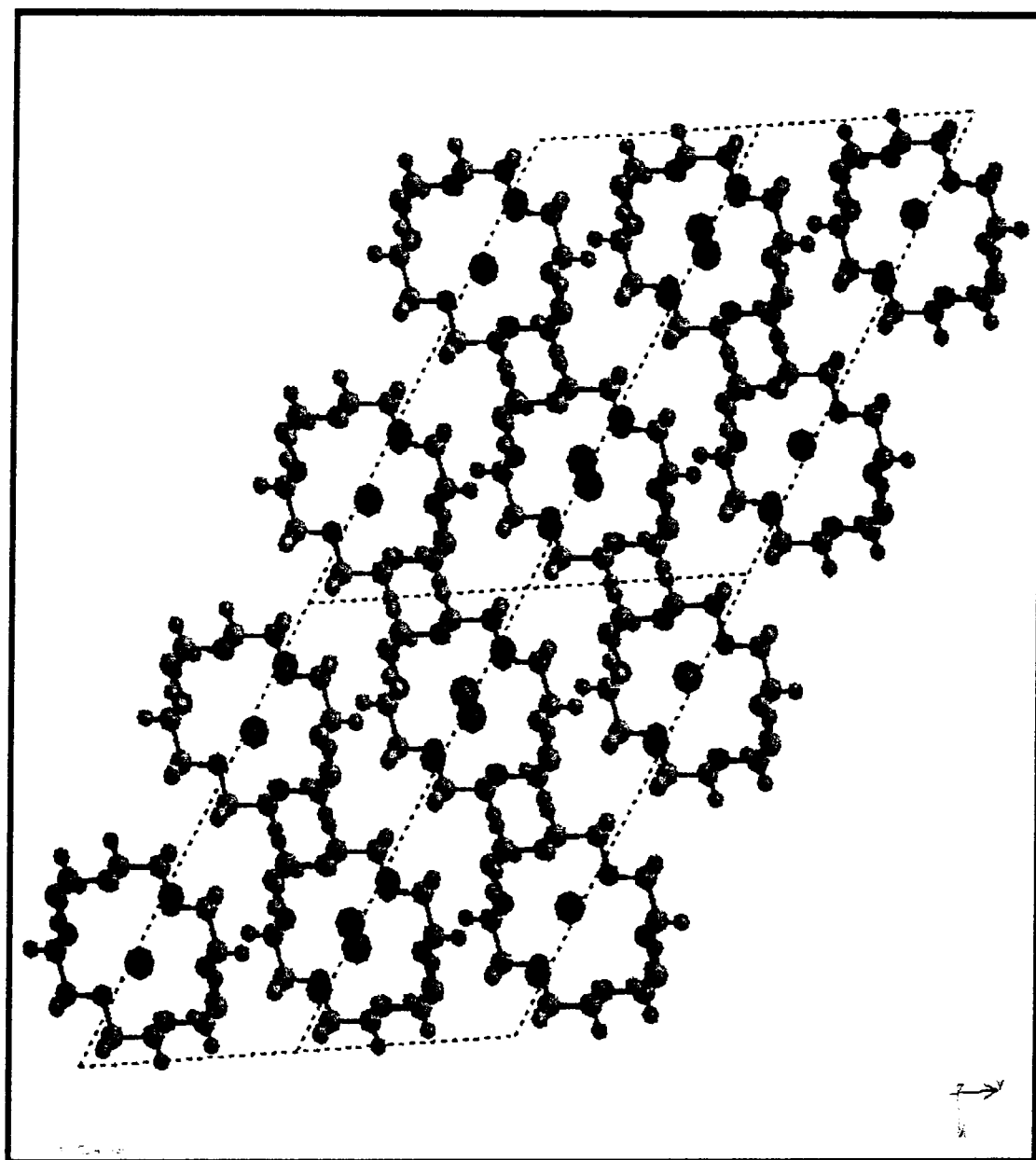
附圖一 PEO-NaI 之單位晶格



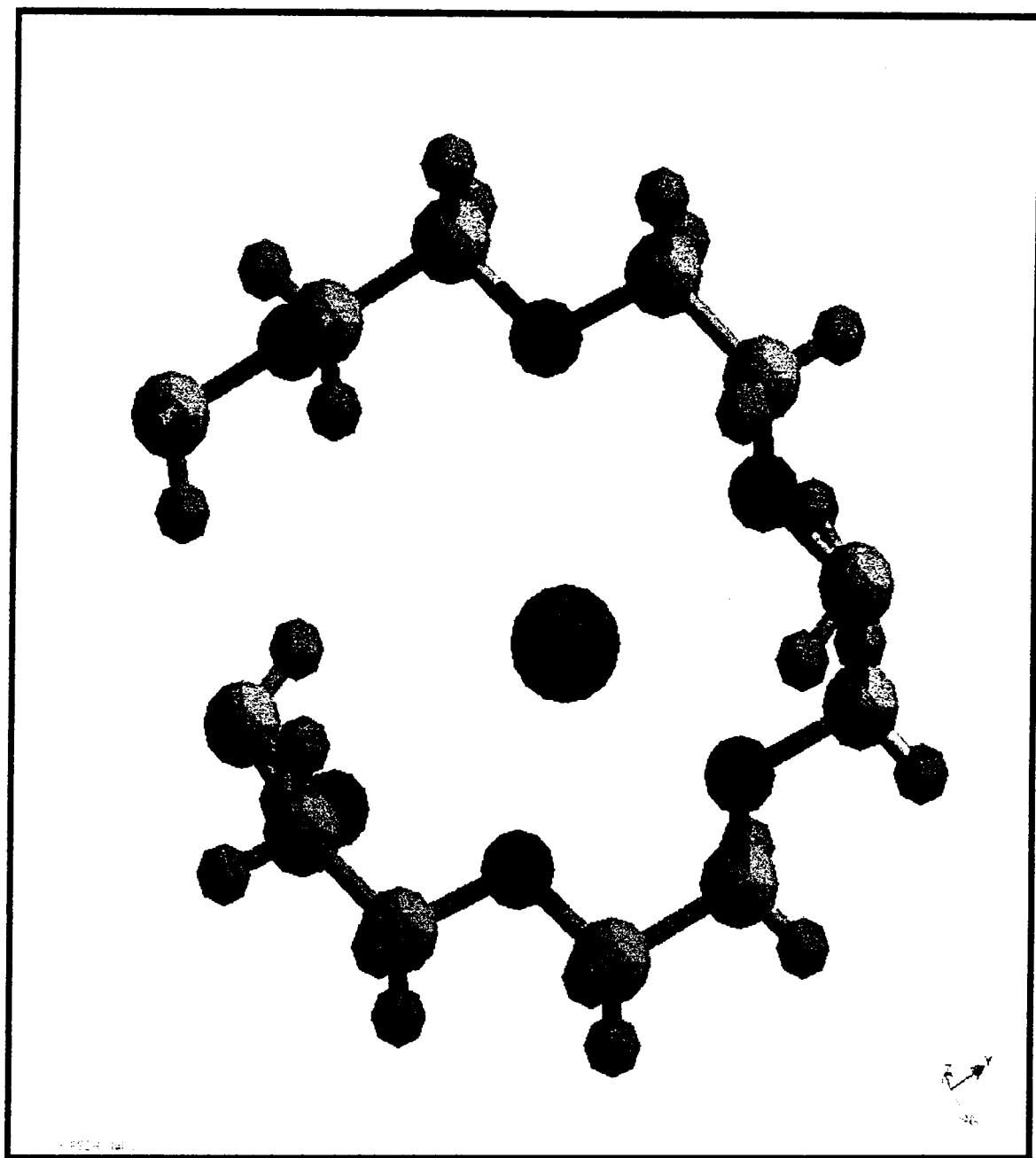
附圖二 PEO-LiCF₃SO₃ 之單位晶格



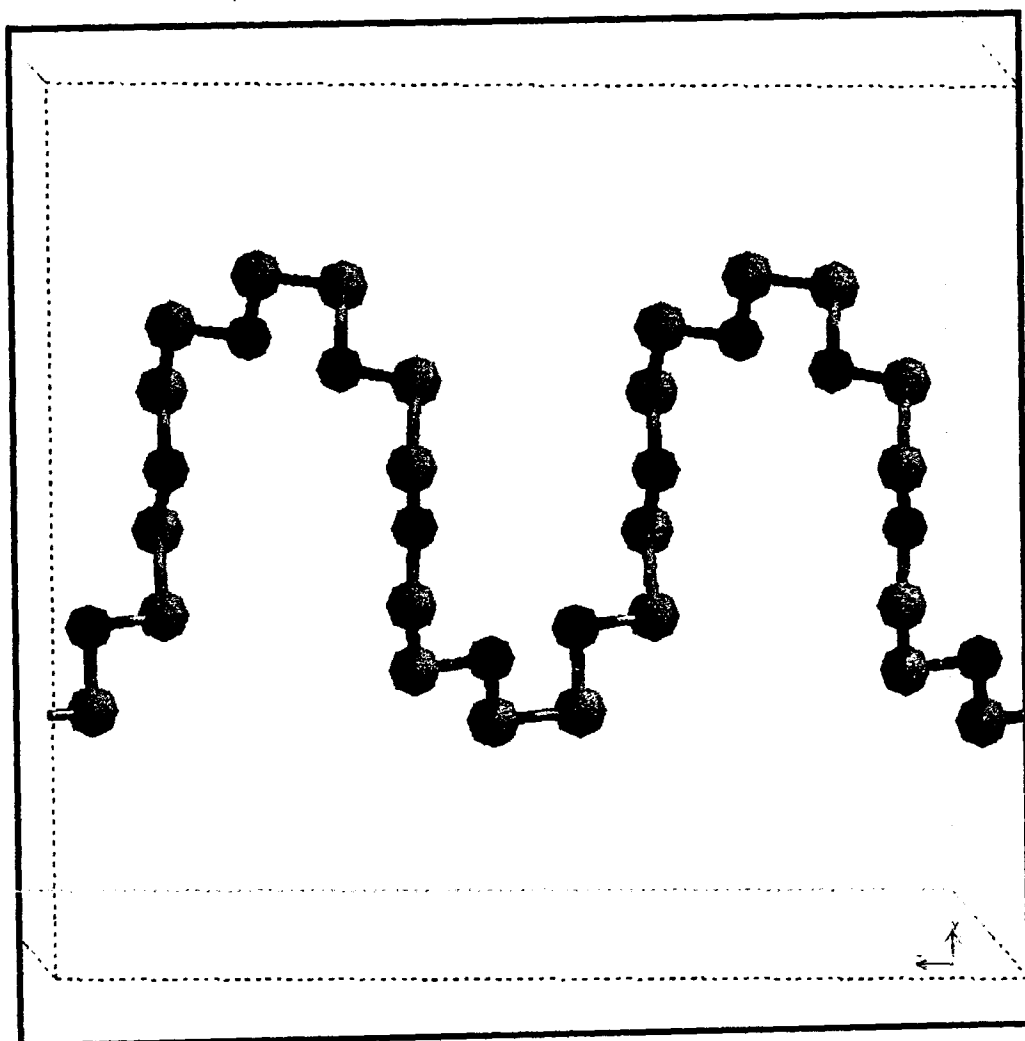
附圖三 PEO-NaI



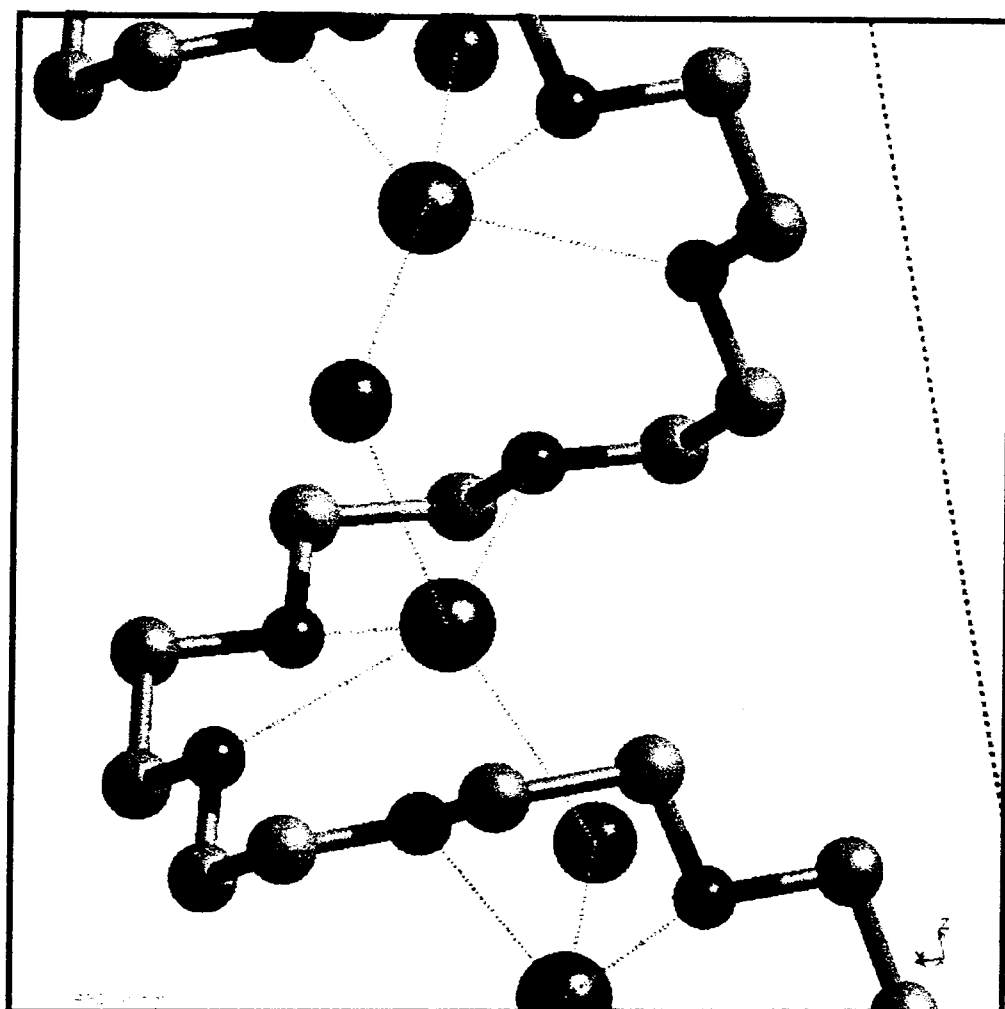
附圖四 PEO-NaI



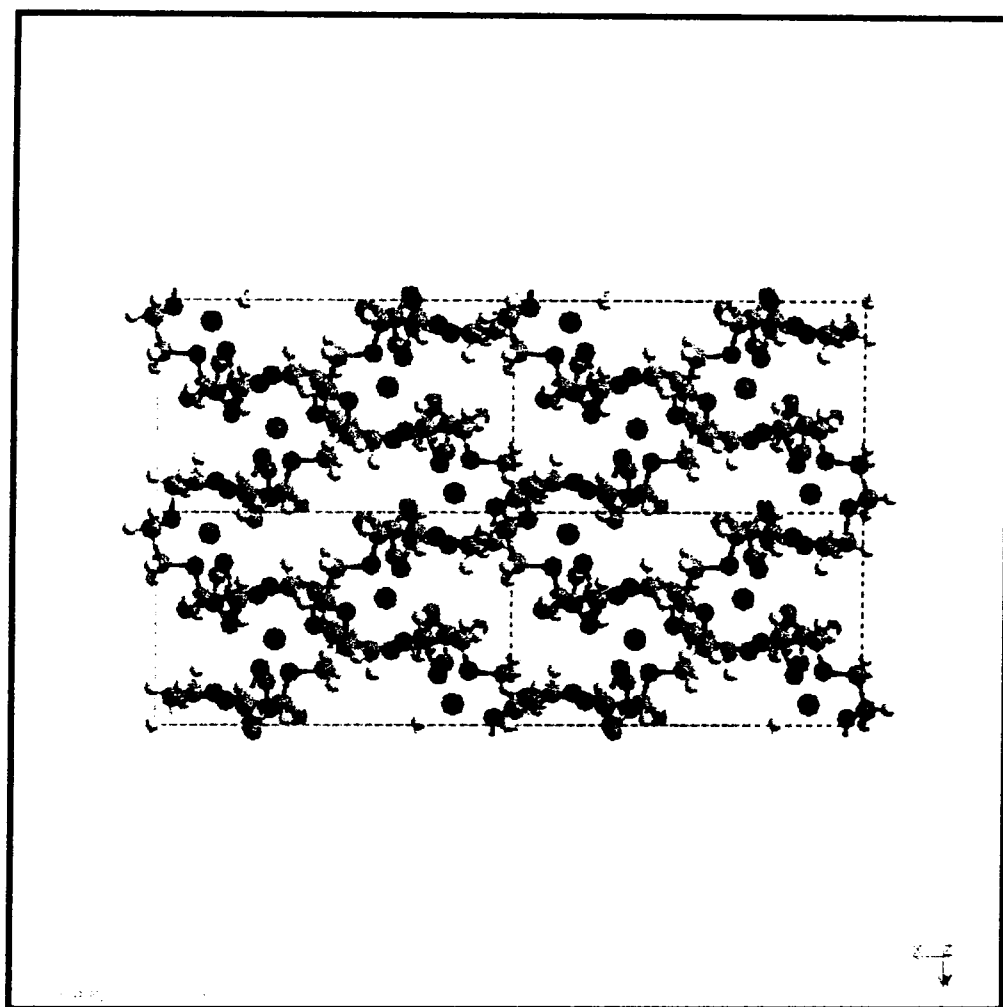
附圖五 PEO-NaI



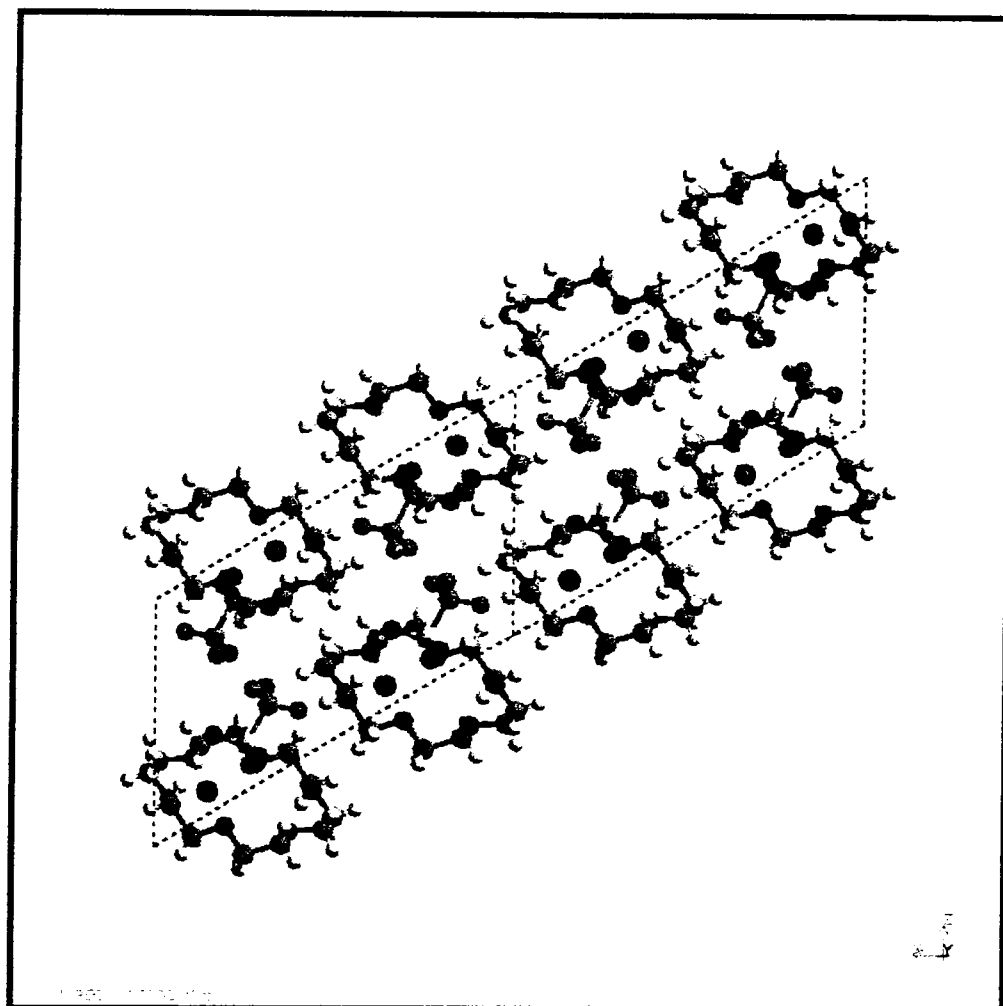
附圖六 PEO 結構



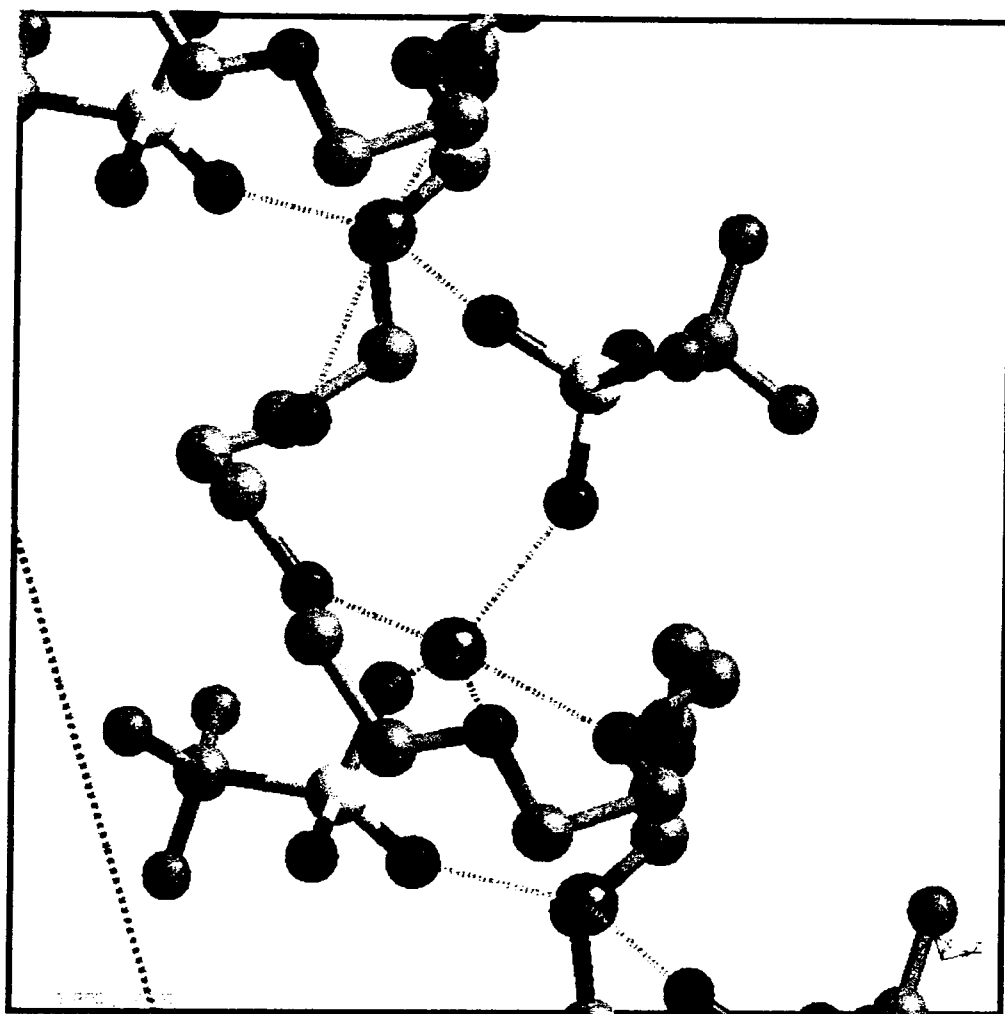
附圖七 Na 離子的配位關係



附圖八 PEO-LiCF₃SO₃

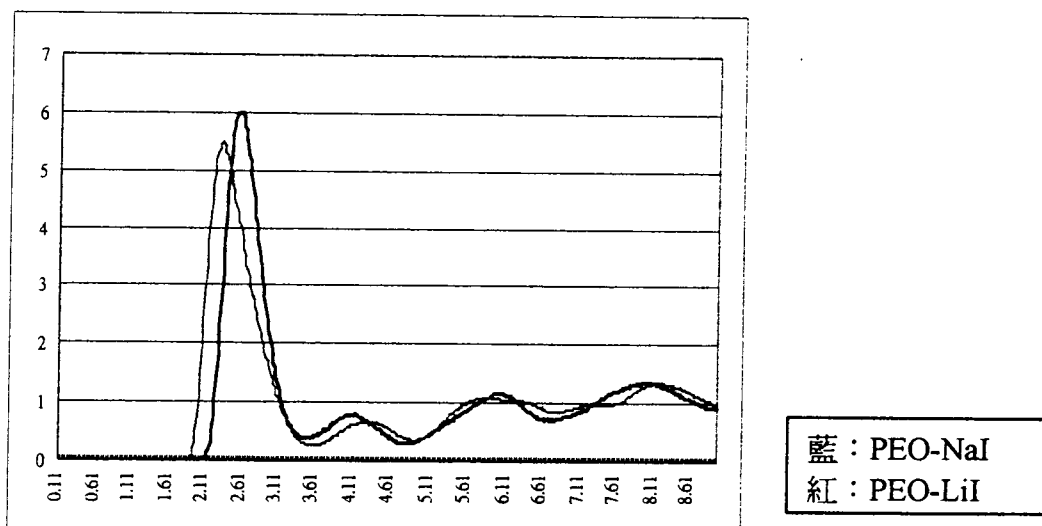


附圖九 PEO-LiCF₃SO₃



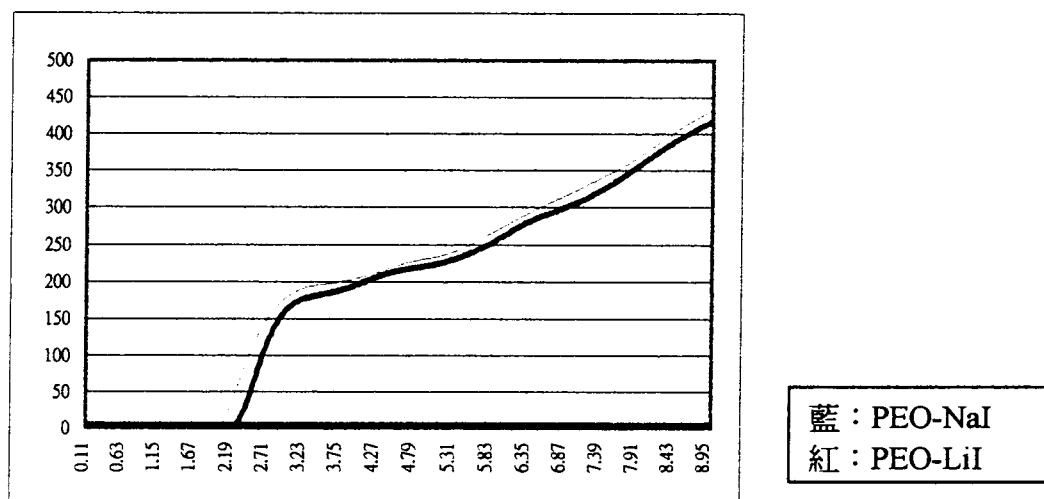
附圖十 Li 離子的配位關係

附圖十一



X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

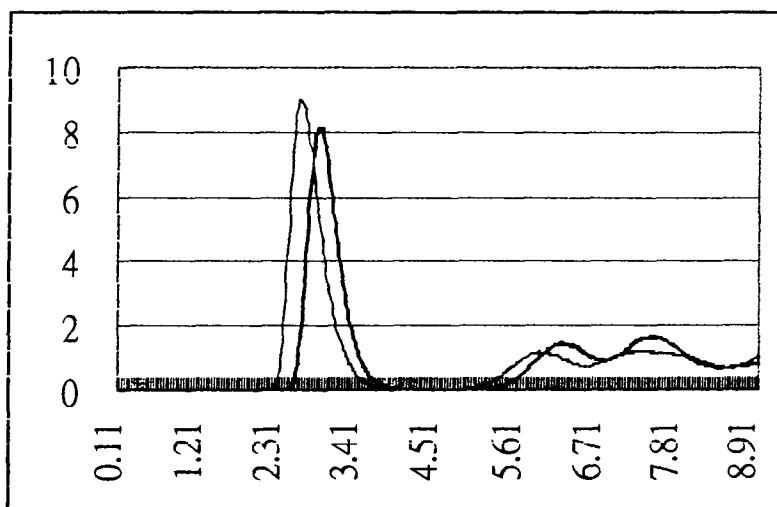
Na(藍)或 Li(紅)對 O 的空間結構關係 (RDF) 圖 1



X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

Na(藍)或 Li(紅)對 O 的空間結構關係 (RDF) 圖 2

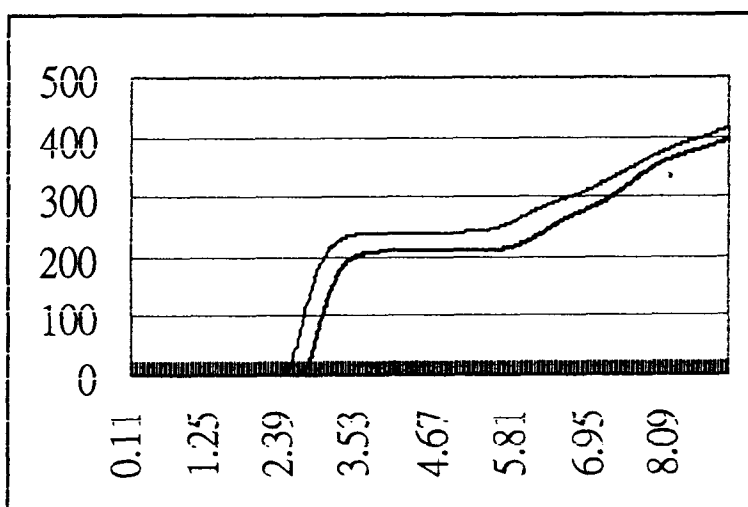
附圖十二



藍：PEO-NaI
紅：PEO-LiI

X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

Na(藍)或 Li(紅)對 I 的空間結構關係圖 1

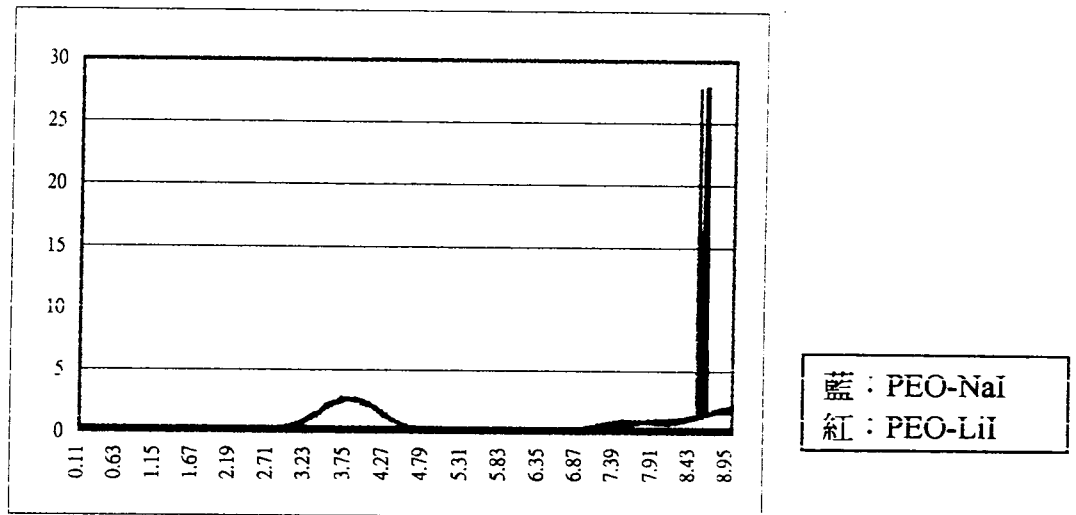


藍：PEO-NaI
紅：PEO-LiI

X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

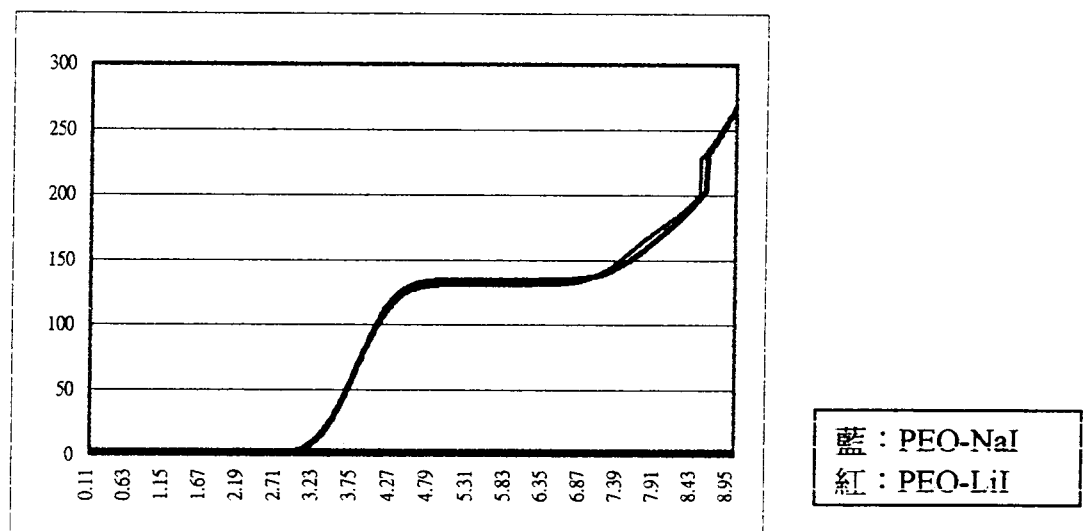
Na(藍)或 Li(紅)對 I 的空間結構關係圖 2

附圖十三



X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

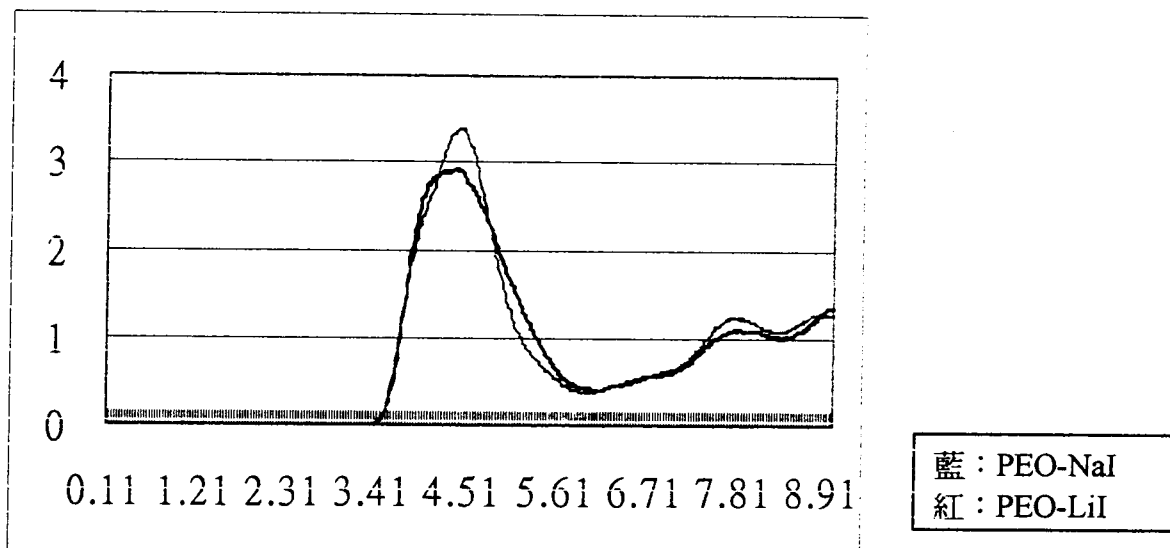
Na- Na(藍)或 Li-(紅) Li 的空間結構關係圖 1



X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

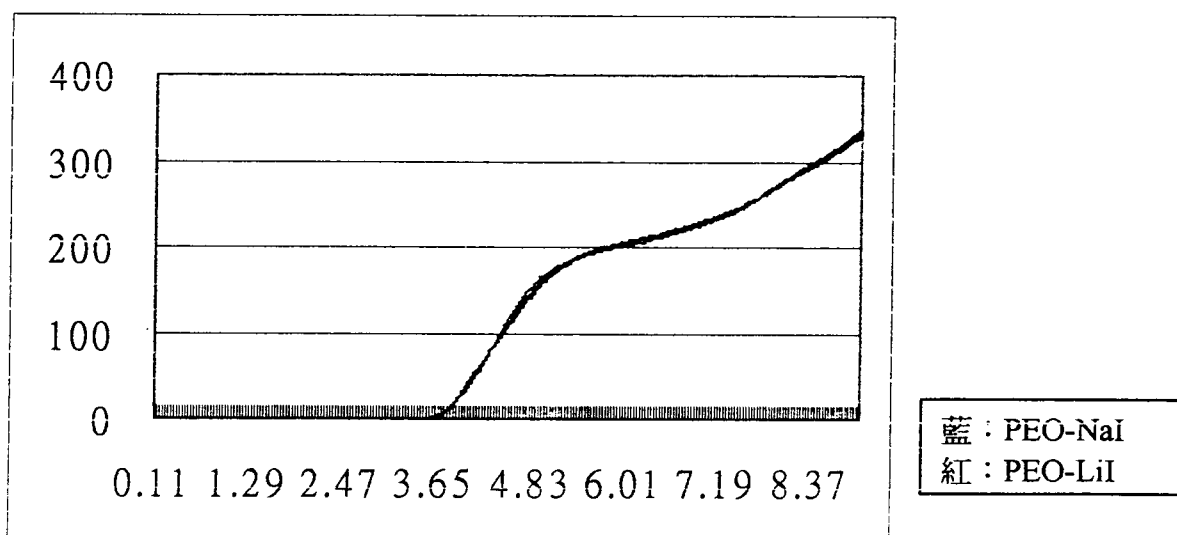
Na- Na(藍)或 Li-(紅) Li(紅) 的空間結構關係圖 2

附圖十四



X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

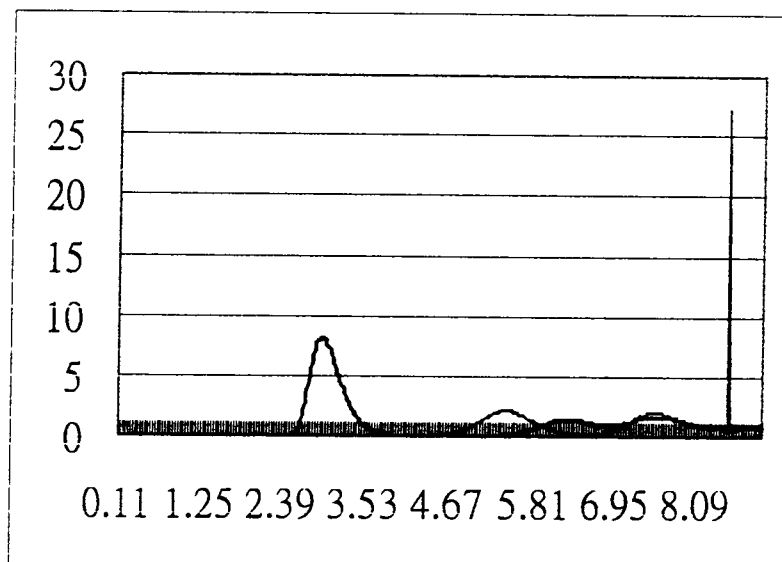
I 離子對 PEO 上的 C 的空間結構關係圖 1



X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

I 離子對 PEO 上的 C 的空間結構關係圖 2

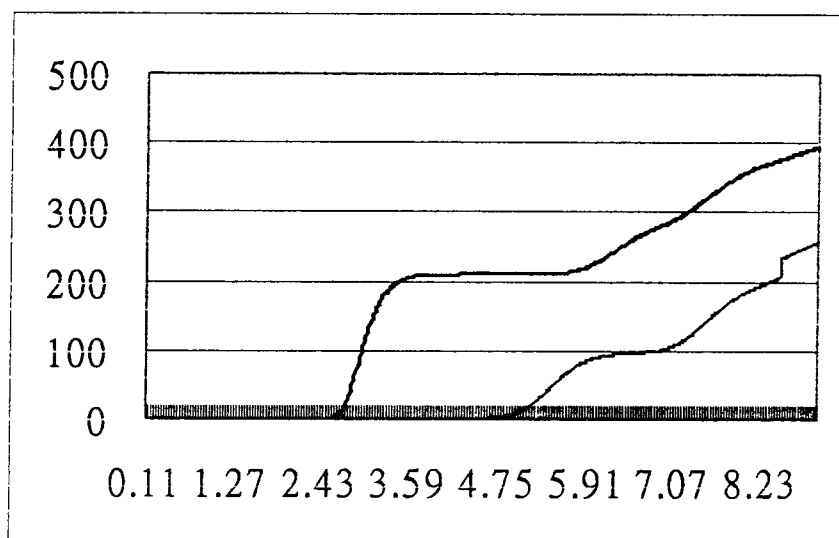
附圖十五



藍：PEO-NaI
紅：PEO-LiI

X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

I-I 空間結構關係圖 1

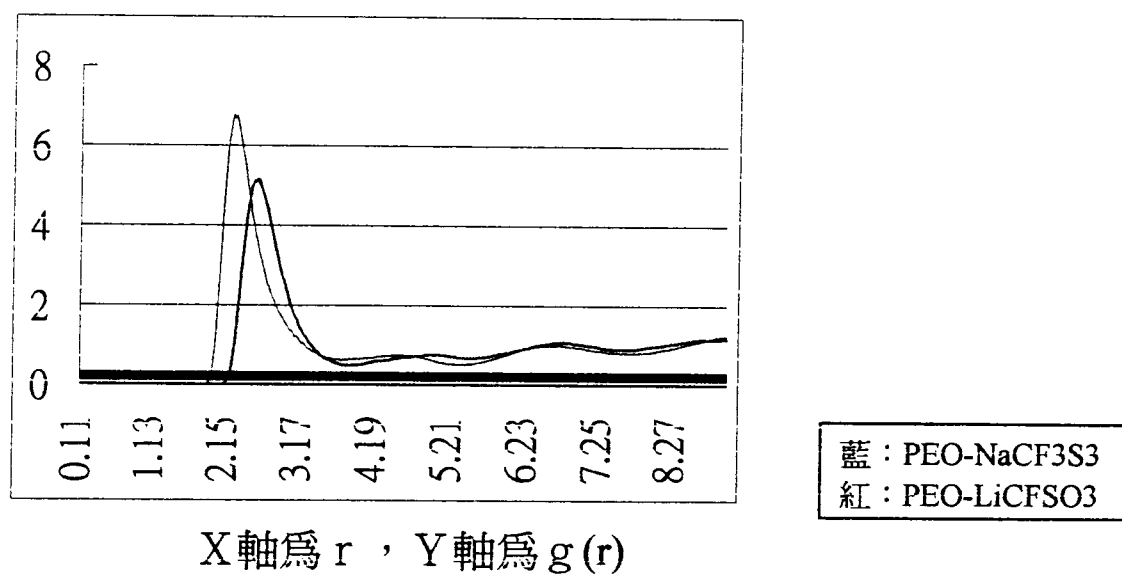


藍：PEO-NaI
紅：PEO-LiI

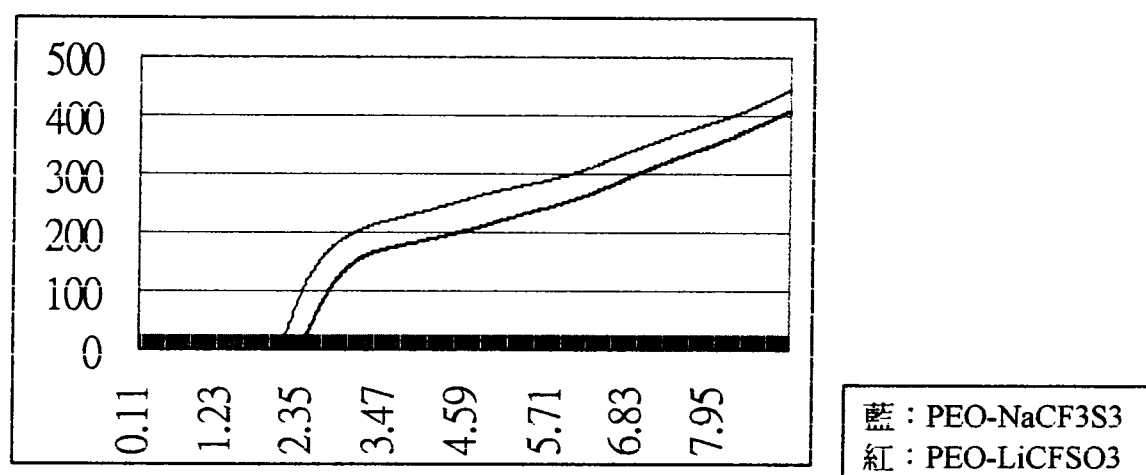
X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

I-I 空間結構關係圖 2

附圖十六

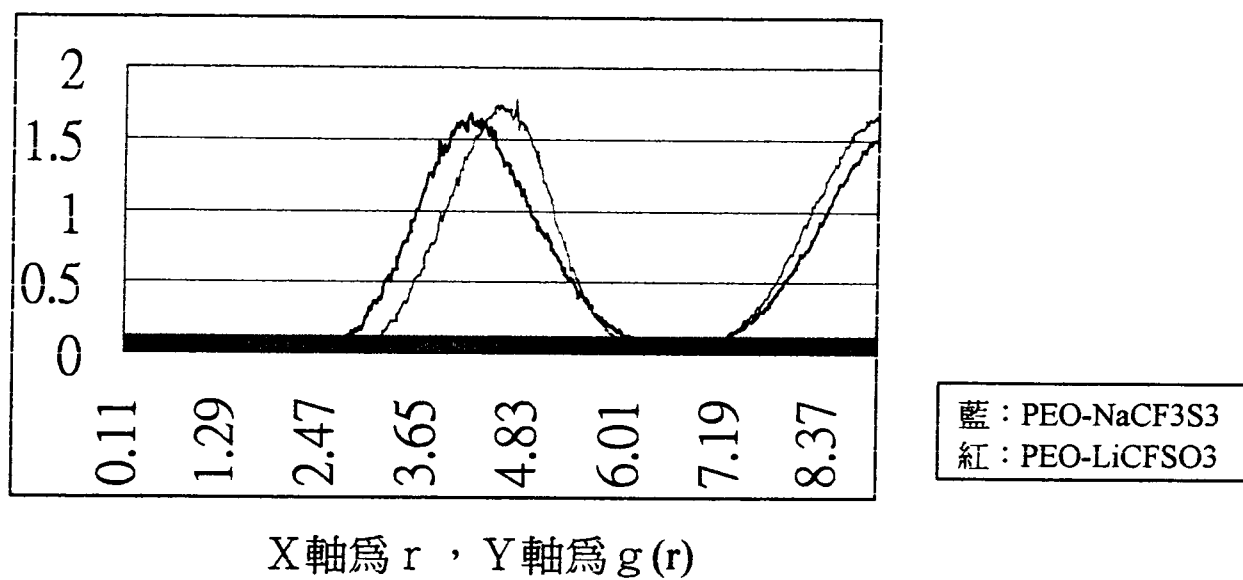


Na(藍)或 Li(紅)對 O 的空間結構關係 (RDF) 圖 1

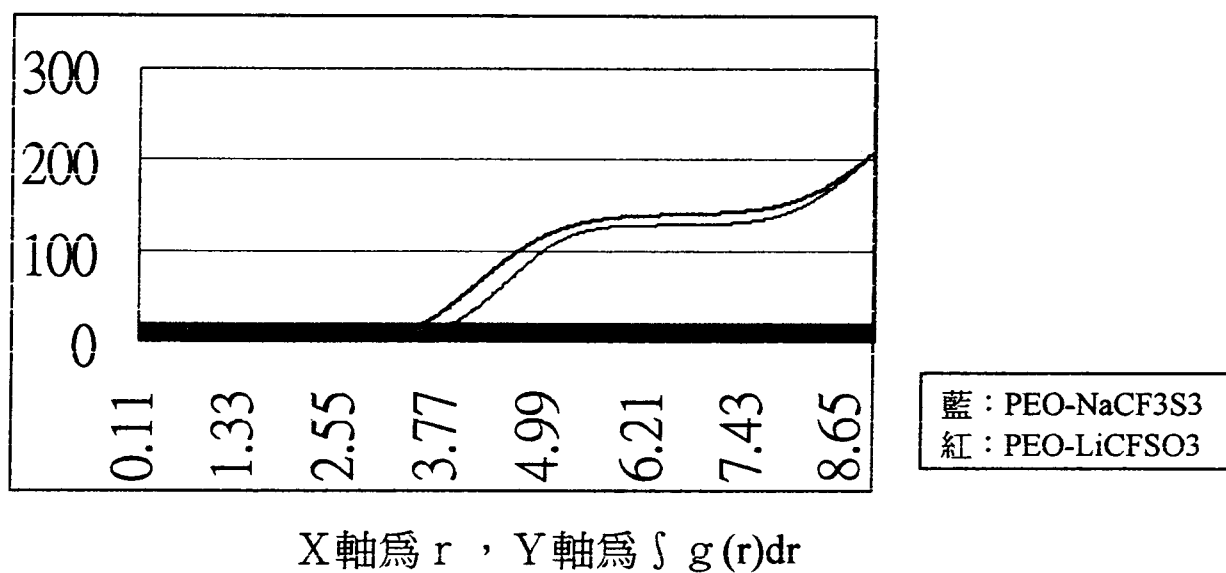


Na(藍)或 Li(紅)對 O 的空間結構關係 (RDF) 圖 2

附圖十七

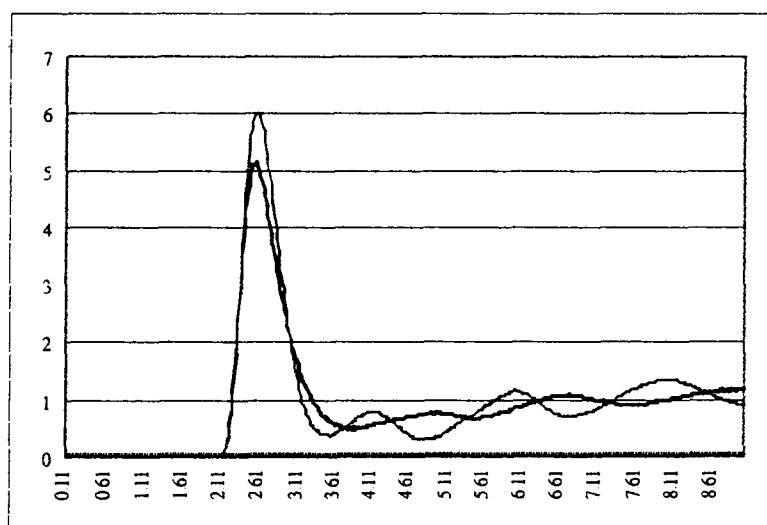


Na-Na 或 Li-Li 的空間結構關係圖 1



Na-Na 或 Li-Li 的空間結構關係圖 2

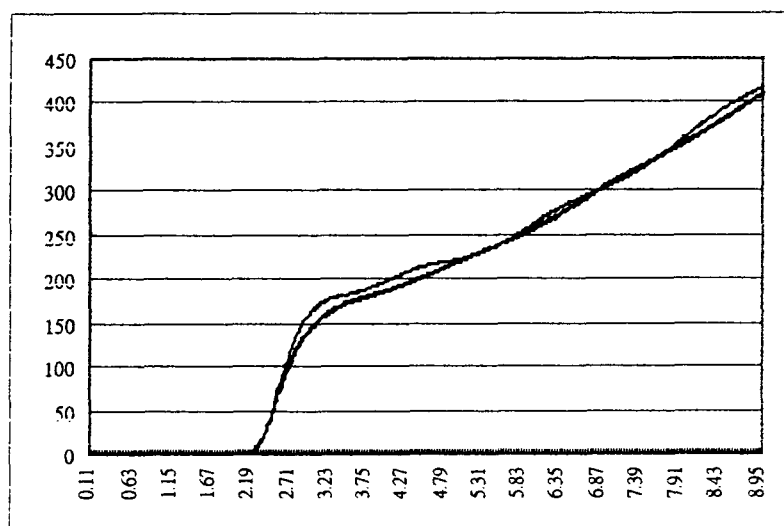
附圖十八



藍：PEO-NaCF₃SS3
紅：PEO-NaI

X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

Na-O 的空間結構關係圖 1

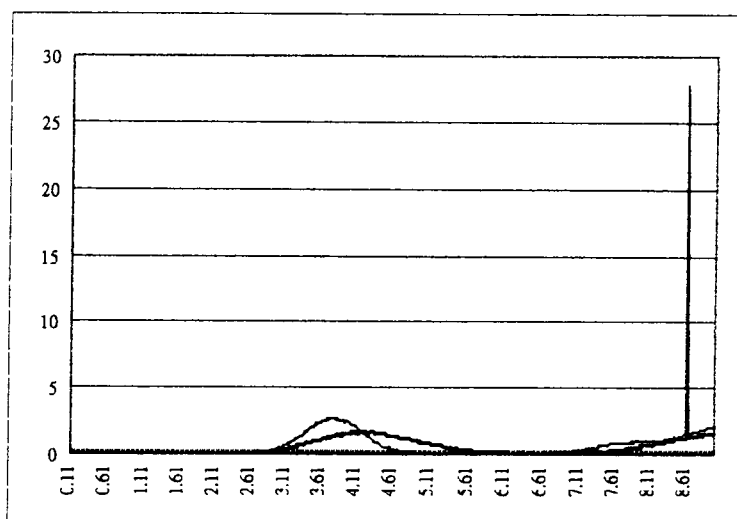


藍：PEO-NaCF₃SS3
紅：PEO-NaI

X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

Na-O 的空間結構關係圖 2

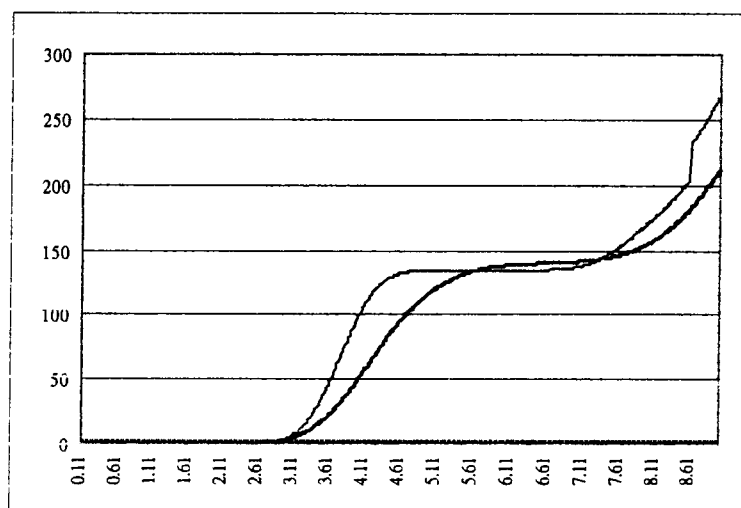
附圖十九



藍：PEO-NaCF₃S₃
紅：PEO-NaI

X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

Na-Na 的空間結構關係圖 1

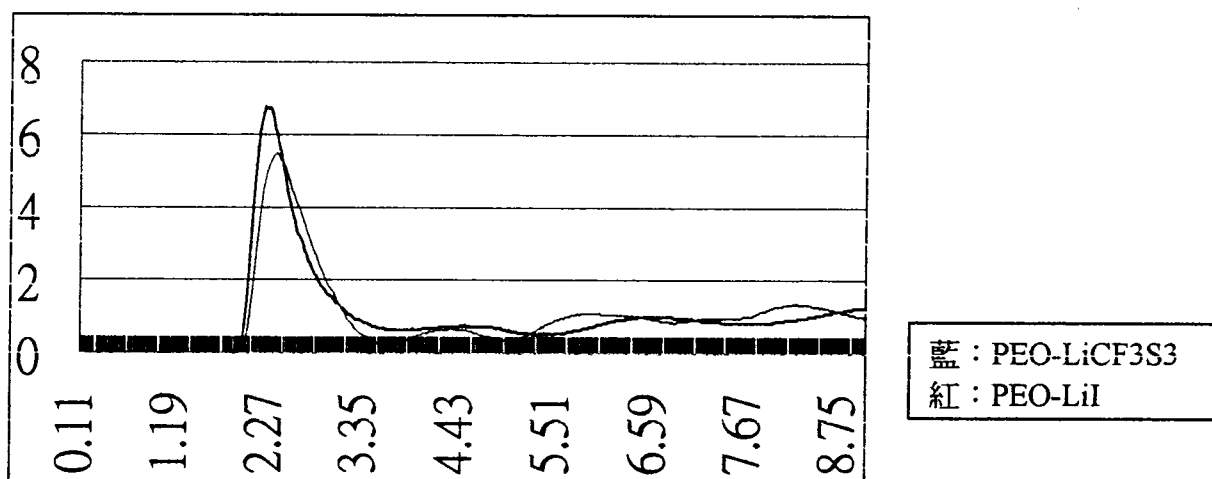


藍：PEO-NaCF₃S₃
紅：PEO-NaI

X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

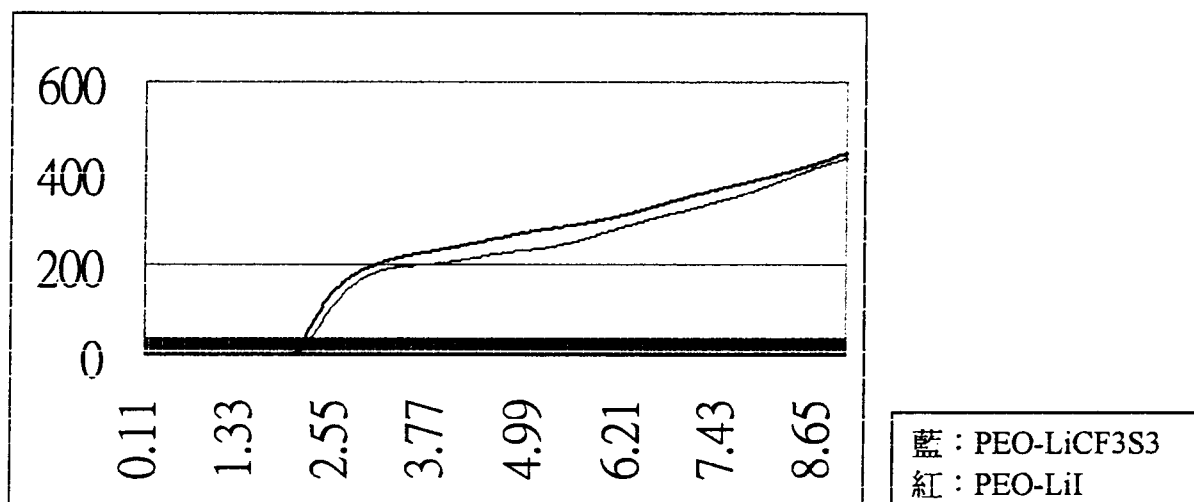
Na-Na 的空間結構關係圖 2

附圖二十



X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

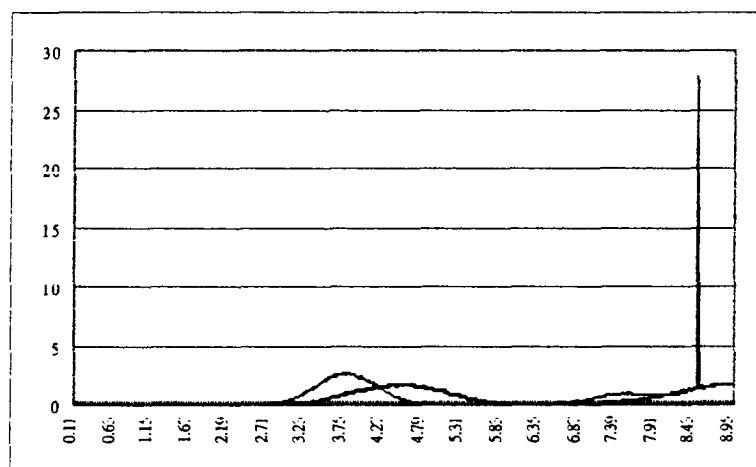
Li-O 的空間結構關係圖 1



X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

Li-O 的空間結構關係圖 2

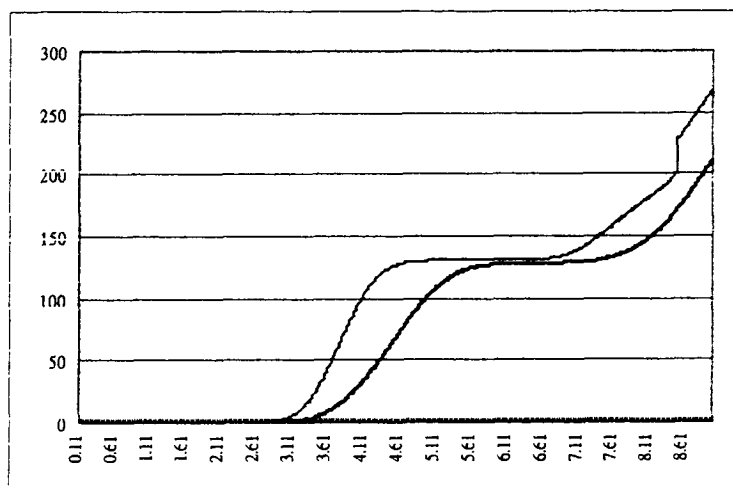
附圖二十一



藍：PEO-LiCF₃S₃
紅：PEO-LiI

X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

Li-Li 的空間結構關係圖 1

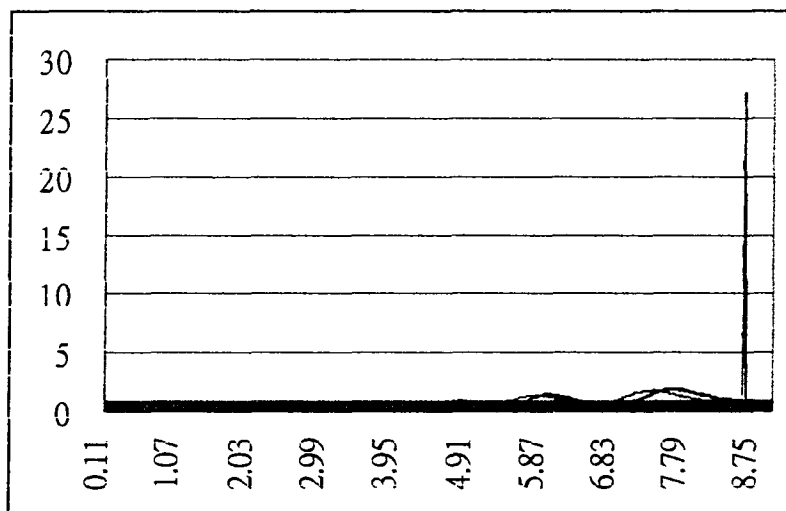


藍：PEO-LiCF₃S₃
紅：PEO-LiI

X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

Li-Li 的空間結構關係圖 2

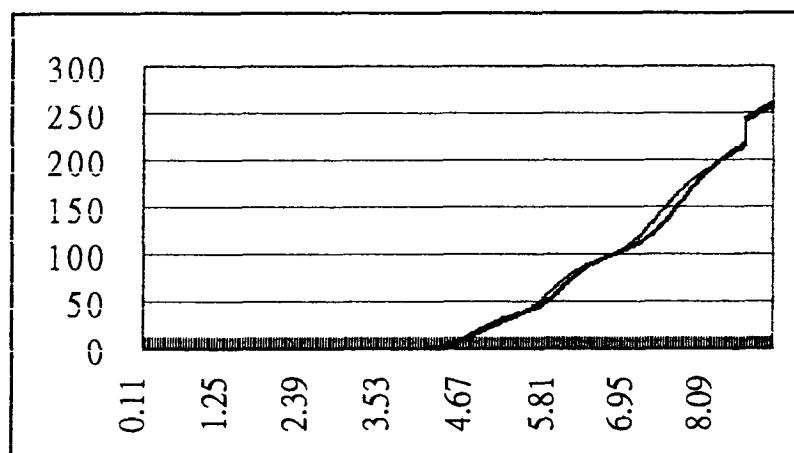
附圖二十二



藍：PEO-NaI
紅：PEO-NaBr

X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

I-I 或 Br-Br 的空間結構關係圖 1

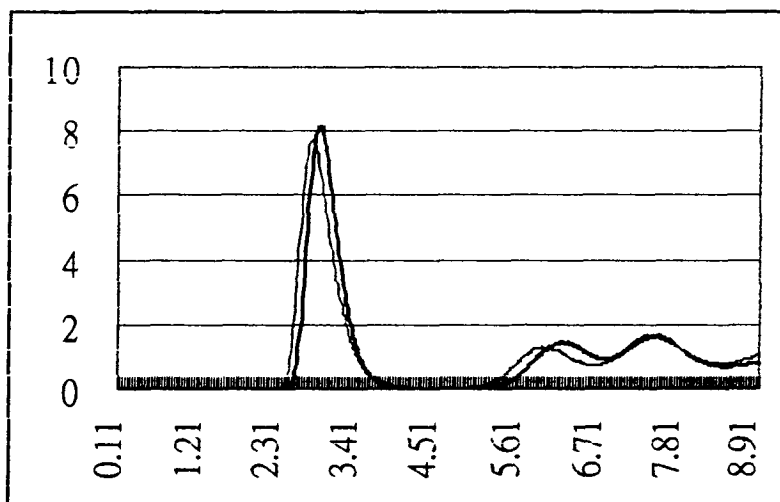


藍：PEO-NaI
紅：PEO-NaBr

X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

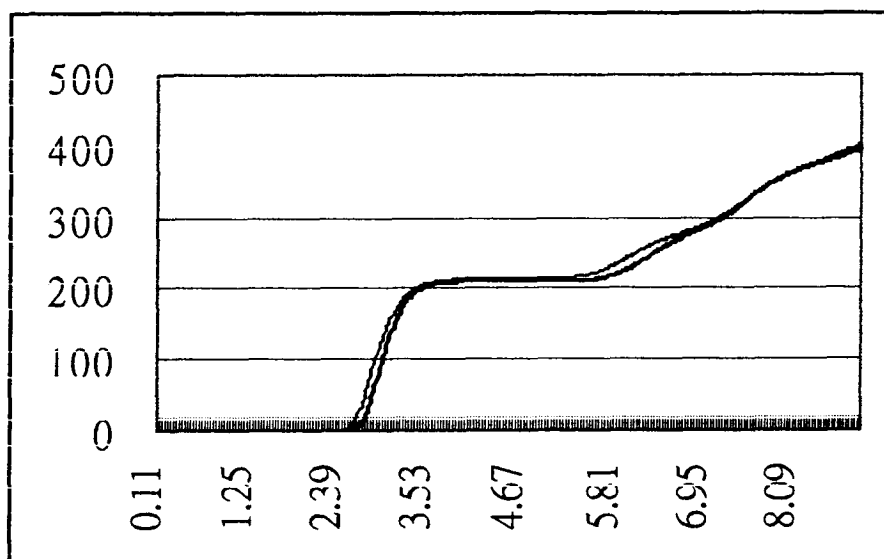
I-I 或 Br-Br 的空間結構關係圖 2

附圖二十三



藍：PEO-NaI
紅：PEO-NaBr

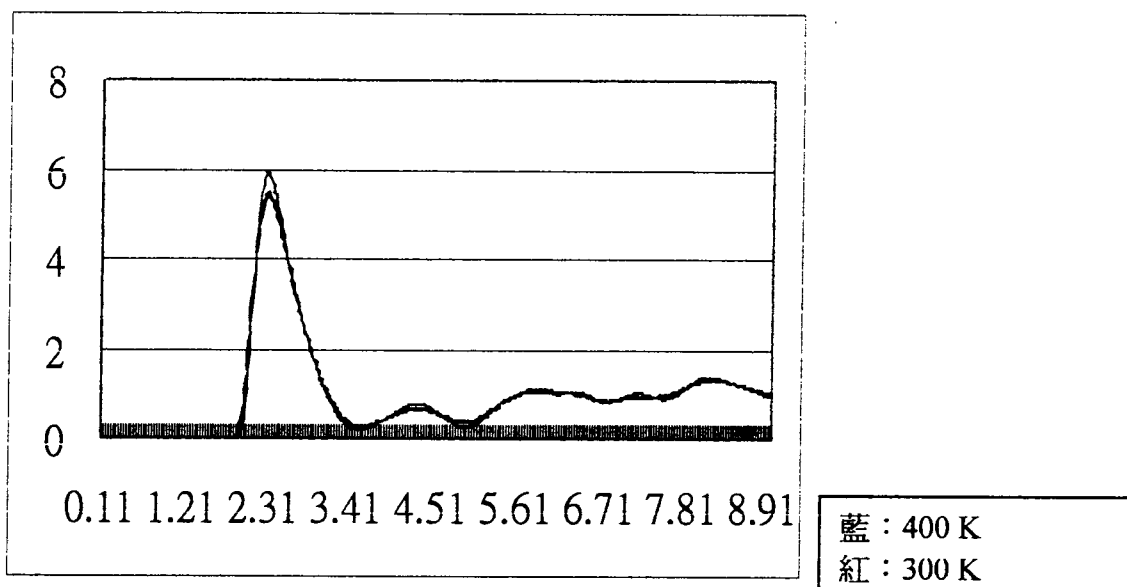
X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$
I(藍)或 Br(紅)對 Na 的空間結構關係圖 1



藍：PEO-NaI
紅：PEO-NaBr

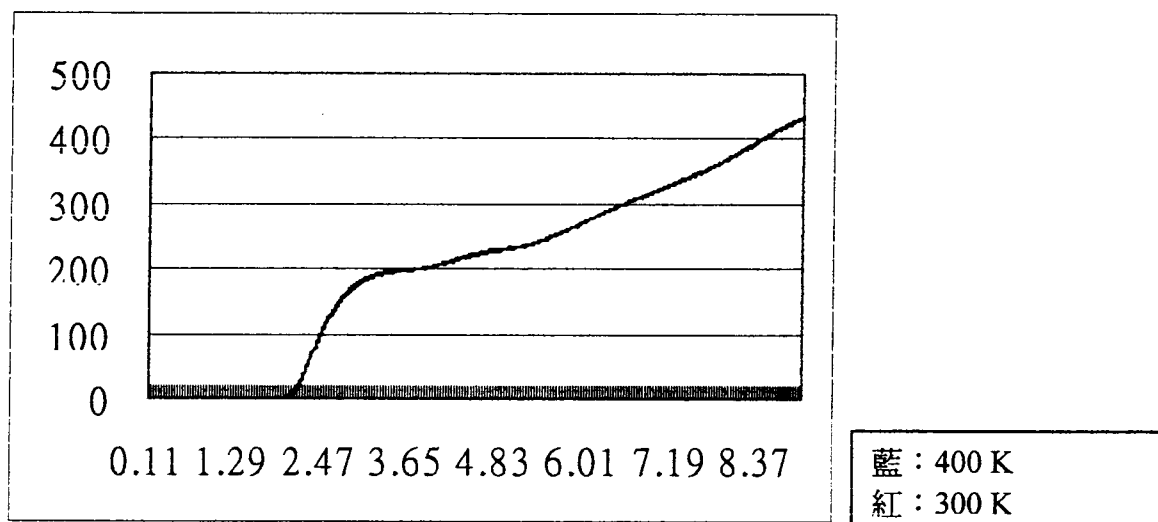
X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$
I(藍)或 Br(紅)對 Na 的空間結構關係圖 2

附圖二十四



X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$

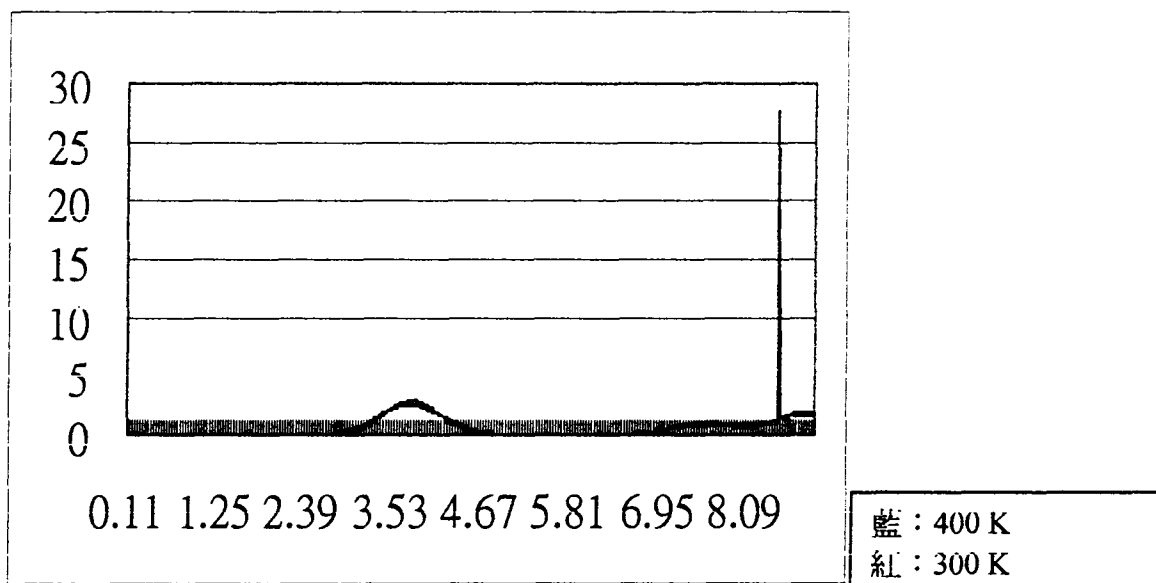
Li-O 的空間結構關係圖 1



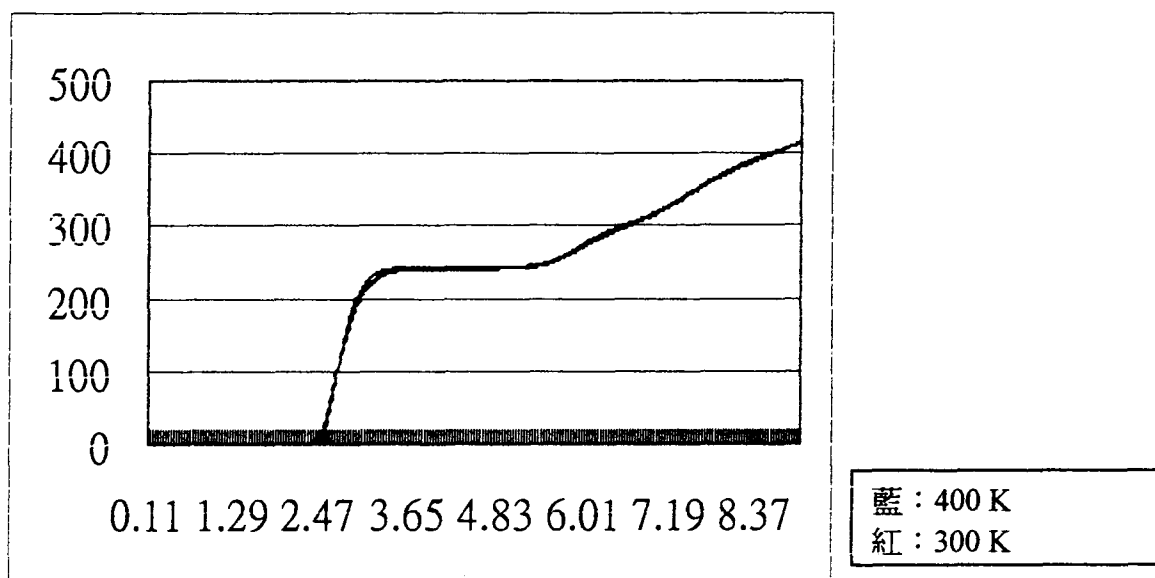
X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$

Li-O 的空間結構關係圖 2

附圖二十五

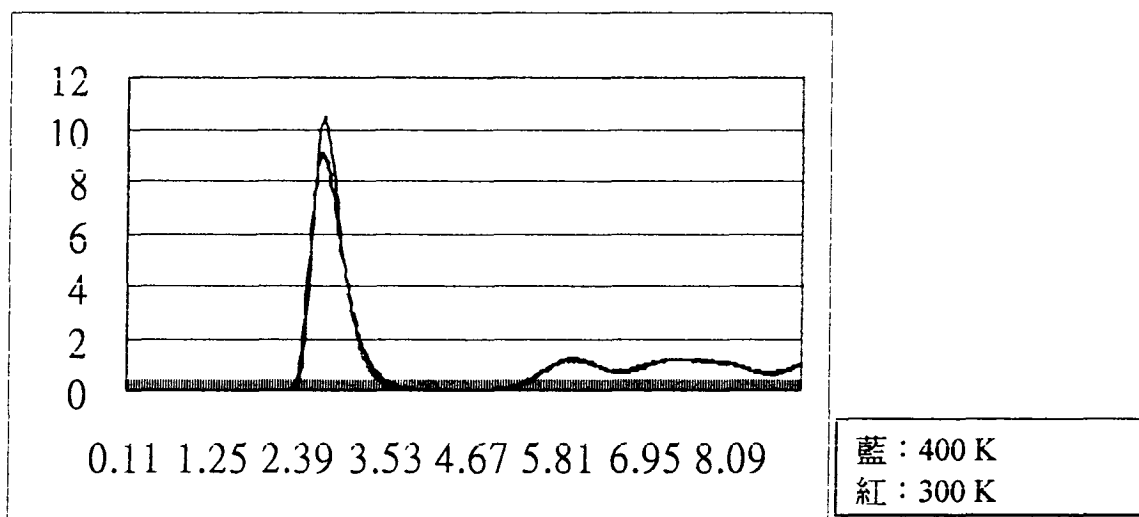


X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$
Li-Li 的空間結構關係圖 1

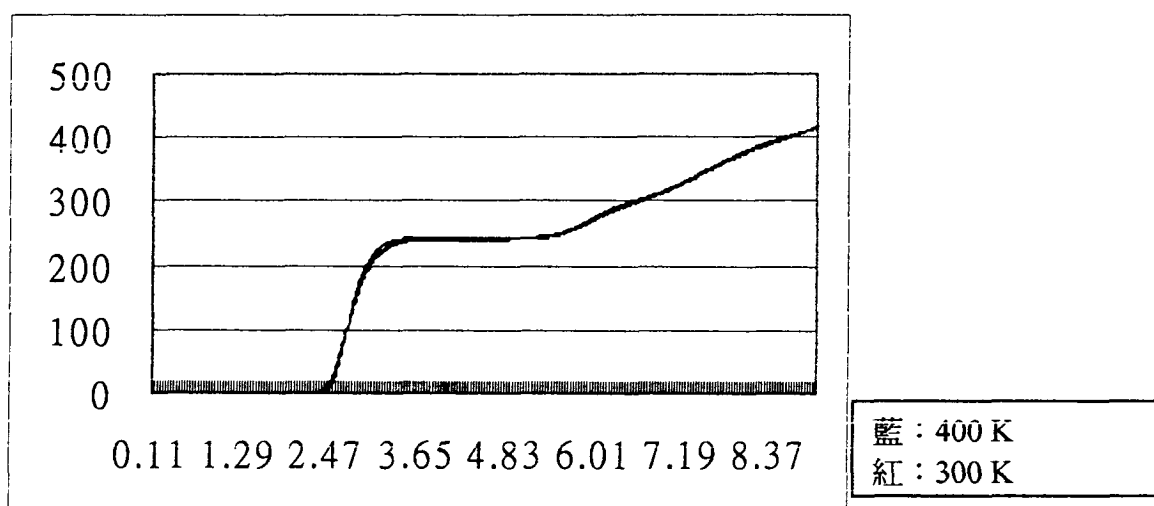


X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$
Li-Li 的空間結構關係圖 2

附圖二十六

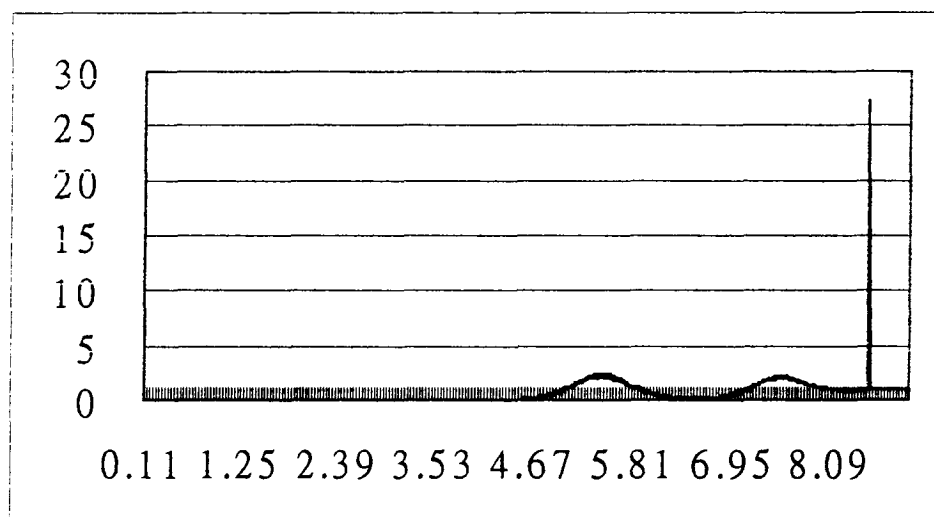


X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$
Li-I 的空間結構關係圖 1



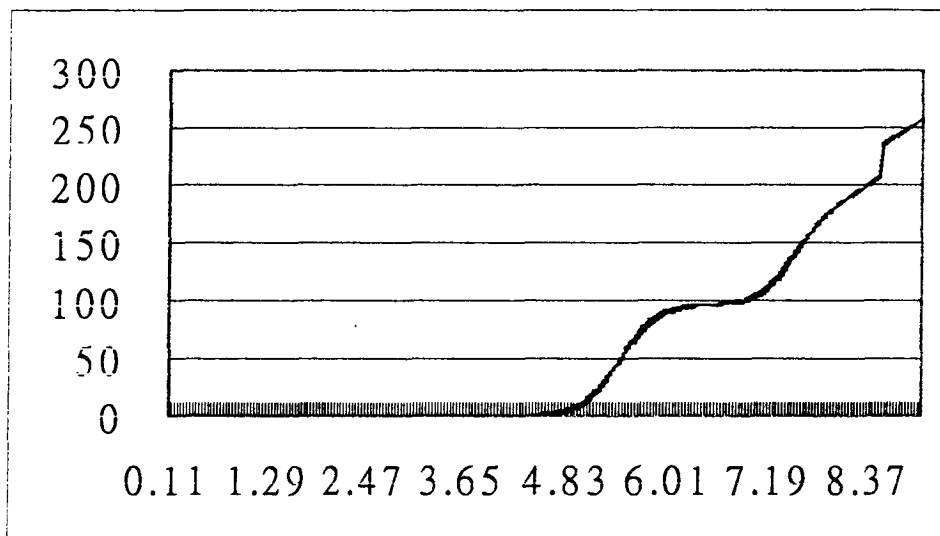
X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r)dr$
Li-I 的空間結構關係圖 2

附圖二十七



藍：400 K
紅：300 K

X軸為 r ，Y軸為 $g(r)$
I-I 的空間結構關係圖 1



藍：400 K
紅：300 K

X軸為 r ，Y軸為 $\int g(r) dr$
I-I 的空間結構關係圖 2

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計劃

寬頻抗震水性環氧樹脂材料開發

中華民國八十八年七月

寬頻抗震水性環氧樹脂材料開發

中文摘要

關鍵詞：寬頻抗震，水性環氧樹脂，水性聚氨基甲酸乙脂

環氧樹脂具有良好的機械性能，優越的熱穩定性及極佳的耐溶劑性，因此被廣泛的運用在各類結構材料上，或塗裝在物件表面以為防蝕、耐磨材料，或為黏著劑。然一般環氧樹脂韌性不佳、易脆，不耐撞擊，在長時間振動或溫度循環環境下易脫膠，為其致命的缺點。

此外，目前環保的意識逐漸形成，任何產品是否具有綠色環保的概念，將成為此產品是否能為市場所接受的主要因素之一。塗裝及黏著型高分子樹脂傳統上為了施工的便利性，均使用大量有機溶劑以降低黏度，如上所述，有機溶劑型的樹脂將逐漸被市場所淘汰。因此如何以水取代傳統的有機溶劑，以符環保，並使環氧樹脂成品具較佳的韌性，對國內產業的提升，及產品的附加價值，均有其積極的意義。

在本期計劃中，只要的目的可分成兩部份，(一)將環氧樹脂及聚氨基甲酸乙脂分別水性化，(二)將兩者摻混成型，並做物性測試。目前已成功合成出陰離子及陽離子型水性聚氨基甲酸乙脂，至於水性環氧樹脂則成功合成出非離子及陽離子型兩種，其中非離子型水性環氧樹脂目前在文獻中並未搜尋到相關資料，有專利之可行性。當吾人將水性環氧樹脂及聚氨基甲酸乙脂摻混並熟化時發現大部份之配方均產生相分離，顯示出 pH 值扮演關鍵性角色，此外二者的反應速率亦有

重要影響。目前較成功的配方為取非離子型之環氧樹脂與已交鏈之水性聚氨基甲酸乙脂摻混並熟化，由掃描式電子顯微鏡僅觀測到部份的相分離區間，其阻尼區溫度區間亦有 120°C 左右，阻尼峰亦有不錯的表現。

Abstract

Keywords: Aqueous Dispersed Epoxy, Polyurethane, Damping Materials

Epoxy resins owing to their superior mechanical properties, thermal stability, adhesive properties and solvent resistance are one of the most important engineering polymeric materials. However, those materials suffer from crack or dewetting in long-term vibration or thermal shock condition due to their brittle properties.

As mentioned, epoxy resins have widely used in the fields of coating and adhesion. Conventionally, large quantity of organic solvents is used to reduce viscosity to improve its processability. However, organic solvents are gradually prohibited due to the environmental and safety requirement. How to use water to replace organic solvent is therefore an important subject to overcome those problems. In this project, our goal is to develop an aqueous based epoxy and polyurethane resins. By blending, we expect to obtain an aqueous based epoxy system with wide-frequency-range damping behavior.

Currently, we already synthesized anionic and cationic types aqueous based polyurethane with different end capped functional groups. Besides, cationic and non-ionic type aqueous based epoxy resins also synthesized. While blending aqueous polyurethane and epoxy, most of the specimens showed significant phase separation. Apparently, those systems are pH sensitive. The most successful formulation involving partially crosslinked aqueous polyurethane and non-ionic epoxy aqueous solution which showed good damping behavior and about 120°C range of damping area.

一、緒論

環氧樹脂的開發應用研究迄今已有數十年的歷史，由於可藉由不同的化學結構調整其機械強度、熱穩定性、尺寸安定性、電氣性能、耐火性及黏著性等等，加以其價格便宜，以致環氧樹脂已成為最通用的樹脂之一。然而環氧樹脂亦因其結構的特性，其質地較為剛性，在受到高速衝擊或高低溫循環的環境中，易產生龜裂或脫膠的現象。近二三十年來無數的研究群紛紛的投入改善環氧樹脂韌性的研究中，亦獲至相當的成果。但在環氧樹脂的研究中，有關抗震的領域一直未受到極大的重視，一般傳統上均考慮使用矽橡膠系列做為防震材結構上的設計，但是矽橡膠屬於柔軟性結構，無法應用在結構材料上。隨著科技日益進步，結構材本身的抗震效果也愈受到重視，如網球拍、高爾夫球桿、電腦外殼、建築體外牆、工程建設等，此外高分子材料因具流體特性，在玻璃轉化溫度區間(T_g)可因分子鏈構相的轉動造成能量的消散，導致其具抗震效果。然而一般高分子的 T_g 範圍僅約 50°C 左右，相對的其對頻率有較小的適應性，實務上來說，對特定頻率有消震效果的材料其應用性極為有限，因此常輔以機械結構上的設計來達到消除大部份震動的效果，然此法常曠日費時。較簡單的作法是發展出 T_g 涵蓋範圍較大的硬質高分子材料(相對的頻率涵蓋範圍亦大)，如此便可在不改變機械設計的前提下消除大部份的震源，畢其

功於一役。此外一如在摘要中所述，綠色環保為目前不可擋的趨勢，尤其是在黏著劑及塗料的領域，因此若能結合水性環氧樹脂與寬頻抗震材料的特性為一，將可大幅提升環氧樹脂的應用價值，對國內的產業亦將有實值的助益。

二、研究詳細內容

二、一、理論基礎

二、一、一、水性聚氨基甲酸乙脂製備

1942 年，schlack(1)發展出乳化劑-剪力法 (emulsifier-shear force): 將二異氰酸酯與含三級胺之二醇作用可得到含氮之線性 PU，可溶於無機酸 (mineral acid) 水溶液中，此水溶性高分子的離子含量高，但移去水分後變得很脆，所以沒有實際用途。

1943 年，Bobingen(2)公司發展出異氰酸酯型分散液，把二異氰酸酯分散於水中，同時與等量的二胺化合物反應，產生分散的聚尿酸酯 (polyurea) 懸浮液，同時乳化技擊保護膠體來使系統穩定。1953 年，Wyandotte(3)公司以聚醚二醇 (polyether glycol) 和二異氰酸酯做出 -NCO 封端的預聚物 (如圖一)，再加入甲苯以降低黏度後，在室溫下，加入乳化劑及二胺化合物並以高剪切力使之分散於水中，而同時也產生鏈增長反應，如此可得高分子量、略有分枝的 PU-polyurea 分散液，可使用於紡織或皮革，其缺點為粒子太粗，大約 $1\mu\text{m}$ ，影響乳液之定性而溶液產生分相。

1962 年，Bayer(4)公司發展出“四級化加成聚合” (Quaternizing polyaddition) 方法來製作 PU 離化物 (PU ionomer) (如圖二)，亦即使得 PU 鏈上之 N 原子四級化成離子基而具有親水性，此類 PU 離化物，其抗張度高且不溶於水或有機溶劑中，但可溶於含極性溶劑之水中 (如 80% 的丙酮溶液)，並且其聚酯部分不會水解，至於 PU 離化物 (原使用之溶劑為丙酮)，加水稀釋混合後，並無須很高的剪切立即可獲得顆粒很小 (粒徑由 10nm 至 5nm) 安定性高之 PU 分散液 (PU dispersion)。

而近年來又發展出預聚物離子混合加工法（如圖三）及熱熔加工法(5-7)（如圖四），預聚物離子混合加工法（The prepolymer ionomer mix process）是將多元醇（如 PPG-6000），多元異氰酸酯（如 IPDI）與具有 OH 基之酸基化合物（DMPA）形成具有-NCO 為末端基且含親水基之 PU 預聚物，在高速攪拌下分散於水中，再添加二胺類化合物（如乙二胺）作為鏈引伸劑，用此種方法所得的-NCO 預聚物通常具有較低的分子量，而本實驗中所用之水性 PU 屬此類之應用：

熱熔加工法（melt dispersion process）是合成具-NCO 為末端胺基的預聚物，加入氨水或尿素在高溫下與-NCO 形成末端具有尿基（urea）或縮二尿官能基（biuret）；此時預聚物已不含-NCO 官能基使之熔融與甲醛及水混合形成分散液，調低 pH 值，提升溫度產生縮合反應。

此法特點是不用溶劑，不需高剪切力，且製程簡單，溶液控制，配方可變性大，對計量不準較能容忍。

二、一、二、水性環氧樹脂製備

目前水性環氧樹脂製備基本上均是先利用一級或是二級氨類化合物與環氧樹脂先行開環反應，形成尾端為三級氨之預聚物，再利用酸與之中和形成四級氨鹽的陽離子預聚物，最後用水混合形成分散乳液(圖五)(8-9)，此法最大的缺點是不同量的酸中和時，依據其 pH 值會產生不同的結果，如沉澱、乳化或溶液，顯示其對 pH 值極為敏感，並不穩定。為了克服此問題，常需加入部份有機溶劑作為共溶劑。

二、一、三、寬頻抗震材料製備

高分子材料均具有其獨特的阻尼區，即是玻璃轉化溫度區。

將兩種不互溶之高分子材料摻混在一起，由於其主鏈為分別獨立，因此呈現兩組完全獨立的阻尼區。若是兩種高分子材料完全互溶，則顯現出一組阻尼區(10)。只有部份互溶之摻合體始可呈現較寬廣的阻尼區。然由於熱力學上的不互溶原理，摻合體在分子量增長的過程中，第二相易被析出，造成嚴重相分離。除非利用化學鍵結或是物理鍵結(纏繞)，形成永久性的結合，才能克服相分離。化學鍵結又往往行成均相，此非本計劃之所願見。目前文獻上所載，能有效造成局部相分離之方法首推互穿網狀結構體(IPN)(11-13)。本計劃亦將採用互穿網狀結構體的製作方式，以達成目標。

環氧樹脂的阻尼峰隨著交鏈密度有所改變，選擇適當的架橋劑可有效將 T_g 控制在 150°C 以上，然水性環氧樹脂因其交鏈劑結構不同，且反應較不完全，因此其 T_g 約在 130°C 左右。而水性 PU 的原料聚丙烯氧烷(PPG)之 T_g 在 -70°C 左右，若能有效將二者形成局部互溶之 IPN，其阻尼區之範圍預期可以涵蓋 0 至 140°C ，範圍高達 140°C 以上。雖如上所述，藉由製作 IPN 應可拉寬環氧樹脂的阻尼區，但是其機械強度無可避免的將受到第二相的影響，而有所改變。如何在拉寬阻尼區的同時亦能保有良好的機械強度應是下一部應考慮的因素。

二、二、實驗部份

二、二、一、藥品

以下藥品均直接使用，不經任何純化。

水性 PU

H₁₂MDI-----Bayer

DL-1000(PPG-1000)-----Arcol

DMPA(2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid)-----Lancaster

TMP(2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol---Lancaster

DEAP(3-diethylamine-1,2-propanediol-----TCI

TEA(triethyl amine)-----Tedia

EDA(ethylene diamine)-----Tedia

NMP-----Fisher

水性環氧樹脂

Epon 828-----Shell

DEA(diethanol amine)-----RDH

Melamine-----台灣氰特

Acetic acid-----聯工

DMAE(2-dimethylaminoethanol)-----TCI

Deionized water

二、二、二、儀器

(a) 動態機械性能分析

藉由動態機械測試儀，觀察其 T_g 及阻尼區的變化

試片規格：18 x 5 x 1 mm

升溫速率：10 °C/min 及 2 °C/min

溫度範圍：-50 °C 至 200 °C

測試頻率：1 Hz

測試振幅：起始振幅為 10 μ m

測試狀態：three-point bending

(b) 示差熱分析儀(DSC)

樣品重量：3-6 mg

升溫速率：10 °C/min 及 2 °C/min

溫度範圍：RT-35010 °C

(c) 掃描式電子顯微鏡

(d) 機械性能測試

依據 ASTM D638 的方法進行測試，萬能拉力機以 5 cm/min 的速度對試片進行拉伸測試，測試溫度為室溫。最終結果為九個試片的平均值。

二、三、結果與討論

由於本計劃基本上是摻混水性 PU 及水性環氧樹脂獲得均相的混合液後，加入熟化劑交鏈而得成品，因此首先需分別合成水性 PU 及水性環氧樹脂。理論上可以製備具酸基的 PU 及具氨基的環氧樹脂共混進行中和，形成鹽類，加水後可形成自身乳化的水性 PU/環氧樹脂組成物，然經試作後，發現由於預聚物分子量過大，酸/鹼中和不易，並無法乳化，因此改採先分別製備水性 PU 及水性環氧樹，再予以摻混。由於 pH 值對混合液的安定性有絕對的影響，因此在本研究中分別製備陽離子、陰離子型並具不同反應性官能機的 PU 樹脂，及陽離子、非離子型的環氧樹脂，再分別摻混，以了解相變化。

以下為製備陰離子型水性 PU 的典型作法：首先將 DL-1000、DMPA、TMP 計量後置入反應槽中，外加冷凝管、溫度計、機械攪拌器，並通入氮氣。將溫度升溫至 80 °C，反應三小時後(其過程中隨時以 FT-IR 中之 NCO 吸收峰， 2270cm^{-1} ，來確定反應之完整性)，由於黏度隨著分子量的上升而逐漸加大，因此在反應過程中適度加入少量的 NMP 以調節黏度，待反應中止後，降溫至室溫，此時可分段加入 TEA 以中和酸基，最後加入半量去離子水並利用高速攪拌機打水乳化，再加入交鏈劑 EDA 反應後，再以另外半量去離子水加入混合液中，高速攪拌打水乳化。若欲製成陽離子型水性 PU，則以 DEAP 取代 DMPA，中和劑則用醋酸，餘相同。另外為使交鏈反應速率與水性環氧樹脂一致，可先製備含尾端基為 NCO 的預聚物，再利用 DEA 與之反應成尾端為一級醇的預聚物。所有配方列於表一，其中(I)為陰離子型，尾端基為二級醇，(II) 為陽離子型，尾端基為二級醇，(III) 為陰離子型，先行部份交鏈，(IV) 為陰離子型，尾端基為一級醇。

表一：水性 PU 配方

(I) 陰離子型，尾端基為二級醇

	MW	weight(g)	#eq
DL-1000	1000	60.00	0.12

DMPA	134	4.02	0.06
TMP	134	2.68	0.06
H ₁₂ MDI	262	26.20	0.20
TEA	102	3.06	0.03
NMP	99	20.00	
H ₂ O	18	204.00	

SC(solid content) = 30%

(II) 陽離子型，尾端基為二級醇

	MW	weight(g)	#eq
DL-1000	1000	60.00	0.12
DEAP	147	4.42	0.03
TMP	134	2.68	0.06
H ₁₂ MDI	262	26.20	0.20
Acetic acid	60	1.80	0.03
T-12(catalyst)		2 drops	
NMP	99	20.00	
H ₂ O	18	202.00	

SC(solid content) = 30%

(III)陰離子型，交鏈型

	MW	weight(g)	#eq
DL-1000	1000	60.00	0.12
DMPA	134	4.02	0.06
TMP	134	2.68	0.06
H ₁₂ MDI	262	36.70	0.28
TEA	102	3.06	0.03
EDA	60	1.20	0.04
NMP	99	20.00	
H ₂ O	18	231.00	

SC(solid content) = 30%

(IV) 陰離子型，尾端基為一級醇

	MW	weight(g)	#eq
DL-1000	1000	60.00	0.12
DMPA	134	4.02	0.06
TMP	134	2.68	0.06
H ₁₂ MDI	262	36.70	0.28

TEA	102	3.06	0.03
DEA	105	8.41	0.08
NMP	99	20.00	
H ₂ O	18	250.00	
SC(solid content) = 30%			

至於水性環氧樹脂製備基本上均是先利用一級或是二級氨類化合物與環氧樹脂先行開環反應，形成尾端為三級氨之預聚物，再利用酸與之中和形成四級氨鹽的陽離子預聚物，最後用水混合形成分散乳液。以下為製備陽離子型水性環氧樹脂的典型作法：首先將 Epon 828 及 DEA 計量後置入反應槽中，外加冷凝管、溫度計、機械攪拌器，並通入氮氣。將溫度升溫至 80℃，反應三小時後(其過程中隨時以 FT-IR 中之環氧基吸收峰， 910cm^{-1} ，來確定反應之完整性)，由於黏度隨著分子量的上升而逐漸加大，因此在反應過程中適度加入少量的 NMP 以調節黏度，待反應中止後，降溫至室溫，此時可分段加入醋酸以中和氨基，最後加入去離子水並利用高速攪拌機打水乳化，大部份均形成水溶液。為了保留反應官能基以便與水性 PU 反應，可利用帶有不同醇基的氨與環氧樹脂進行開環反應。此外在合成過程中亦發現，若改變投料順序，在進行開環反應的同時便加入去離子水，做為溶劑，NMP

為共溶劑，在反應初期，溶液為混濁的非均相，但到反應末期(約 80% 開環)溶液則變得透明均相水溶液，此時可以任何比例加入水稀釋而不產生沉澱，為非離子型水性環氧樹脂系統。其特點為不加入酸中和，製程減化，有利生產。若改變投料順序，待開環後僅加入水而不加中和劑，則不能獲得乳化液或水溶液。此類非離子型環氧樹脂水溶液，具有加工容易，溶液穩定(已於室溫放置三個月，未產生沉澱)等特性，目前正進行專利前案搜尋，以了解是否有申請專利的可行性。

所有水性環氧樹脂的配方列於表二：其中(A)為水性環氧樹脂開環 40%，以酸中和，開環劑為 Diethanol amine(DEA)，(B)為水性環氧樹脂完全開環，以酸中和，開環劑為 DEA，(C)為水性環氧樹脂完全開環，以酸中和，開環劑為 Diethylamine，(D)為水性環氧樹脂完全開環，未以酸中和，開環劑為 DEA，(E)為水性環氧樹脂完全開環，未以酸中和，開環劑為 DMAE，(F)為水性環氧樹脂開環 40%，未以酸中和，開環劑為 DEA。

表二：水性環氧樹脂配方

(A) 水性環氧樹脂開環 40%，以酸中和，開環劑為 DEA

MW	weight(g)	#eq
----	-----------	-----

Epon 828	380	57.00	0.30
DEA	105	12.60	0.24
Acetic acid	60	7.21	0.12
NMP	99	20.00	
H ₂ O	18	159.00	
SC = 30%			

(B)水性環氧樹脂完全開環 40%，以酸中和，開環劑為 DEA

	MW	weight(g)	#eq
Epon 828	380	57.00	0.30
DEA	105	12.60	0.24
Acetic acid	60	7.21	0.12
NMP	99	20.00	
H ₂ O	18	229.00	
SC = 30%			

(C)水性環氧樹脂完全開環，以酸中和，開環劑為 Diethylamine

	MW	weight(g)	#eq
Epon 828	380	57.00	0.30
Diethylamine	73	21.90	0.30
Acetic acid	60	18.00	0.30
NMP	99	20.00	
H ₂ O	18	206.00	
SC = 30%			

(D)為水性環氧樹脂完全開環，未以酸中和，開環劑為 DEA

	MW	weight(g)	#eq
Epon 828	380	57.00	0.30
DEA	105	31.50	0.30
NMP	99	10.00	
H ₂ O	18	50.00	
SC = 60%			

(E)為水性環氧樹脂完全開環，未以酸中和，開環劑為 DMAE

	MW	weight(g)	#eq
Epon 828	380	57.00	0.30
DMAE	89	26.70	0.30
NMP	99	10.00	
H ₂ O	18	46.00	
SC = 60%			

(F)為水性環氧樹脂開環 40%，未以酸中和，開環劑為 DEA

	MW	weight(g)	#eq
Epon 828	380	114.00	0.60
DEA	105	25.20	0.48
NMP	99	10.00	
H ₂ O	18	83.00	
SC = 60%			

首先吾人分別利用水性 PU 及水性環氧樹脂分別加入熟化劑(水性 melamine)，均可形成均相之試片。然當將水性 PU 及水性環氧樹脂混合後若是不同系統(一為陰離子型，一為陽離子型)則立刻產生相分離的現象，此因與改變系統 pH 值有關。若均為陽離子系統，混合後均可形成均相，加入熟化劑後亦同，然熟化過程則產生相分離，其原因有二：(一)吾人製作的樣片厚度約 2mm，為了要獲得無氣泡之樣片，首先需將樣片靜置約一週，在溶劑(水)的揮發過程中，造成系統不穩定，(二)兩者的反應速率不同，當其中之一形成大分子量聚合物時，由於熱力學上的不互溶原理產生相分離。為了改善反應速率不同的因素，本研究乃合成含一級醇的水性 PU(IV)，其與非離子型水性環氧樹脂的混合試片，其相分離現象大幅改善。至於非離子型水性環氧樹脂與已局部交鏈之水性 PU 均能充份互溶，亦未產生明顯相分離，其原因應為水性 PU 已先行部份交鏈，在加入交鏈劑後不會繼續反應，而當其與非離子型水性環氧樹脂互溶後，水性環氧樹脂具有類似溶劑的特性，可充滿於水性 PU 的網穴中，待與交鏈劑反應後，兩者可形成類似 IPN 結構體的結構，分子鏈相互糾纏，因此不易產生相分離。表三為試片製作之結果：

表三：水性 P U 及水性環氧樹脂混合及熟化狀況

	A	B	C	D	E
I	各自加熟化劑都狀況良好，但兩者一混合無論有無加入熟化劑都產生沈澱應與 pH 值有關	同左	同左	各自加熟化劑都狀態良好，混合後也都很均勻，但熟化後形成相分離應是 epoxy 為 1° OH 結尾 PU 為 2° OH 結尾，反應速不同	會有沈澱
II	各自加熟化劑都好穩定，混合後亦相同，加熱熟化後形成相分離，因為 expoy 為 1° OH 結尾 PU 為 2° 結尾，反應速不同	混合效果良好，分散均勻，熟化後形成相同分離，與 OH 機之反應速率有關	同左	混合後形成沈澱，與 ph 值之不同有關	會有沈澱
III	混合後形成沈澱，與 ph 值有關	同左	同左	各自加熟化劑皆無沈澱，混合後亦很均勻，熟化後無相分離產生	混合情況良好，熟化後形成均勻的相，但剛性較差
IV				混合良好，熟化後無相分離	

由表三可以看出利用已交鏈的陰離子型水性 PU(III)與非離子型的水性環氧樹脂具有較佳的混合性，熟化過程亦不產生相分離，其原因除了前述二者會形成 IPN 外，同時亦由於非離子型的水性環氧樹脂並不會改變水性 PU 的 pH 值，因此可充份互溶。圖五為(D)/(III)試片的電子顯微鏡觀測圖，圖五-A 為將試片直接折斷後的斷裂面圖，表面僅有波浪狀之斷紋，並未觀測到相分離區間。圖五-B 則將試片先加溫至 250°C 將部份材料氧化後，再予以折斷，其顯微鏡圖則清楚的看到不規則的相分離區間，若仔細觀察，可發現在相分離區間內存次區間，顯示兩者之間的確存有部份的作用力，印証了我們認為會形成 IPN 的概念。圖六為純環氧樹脂與水性環氧樹脂熟化後成品之 DMA 圖，顯示純環氧樹脂(Epon828)熟化後之 Tg 溫度約為 160°C，且具較大的阻尼峰，然其 Tg 範圍僅含 50°C 左右，而水性環氧樹脂經與水性 melamine 反應後其 Tg 點僅約 100°C，阻尼峰面積與 Epon828 類似，但其 Tg 涵蓋溫度則從 0°C 至 200°C，有較寬廣之 Tg 溫度區間。圖七，則為非離子型水性環氧樹脂加入部份交鏈之陰離子型水性 PU 後之 DMA 的測試圖，吾人發現不論加入 20%、30%、40%或 50%的 PU 於環氧樹脂中，其 Tg 範圍均有 130 °C 左右(20-150 °C)，此外圖上亦明顯看出有兩個主峰，其低溫 Tg 峰約在 70°C 左右，而高溫 Tg 峰約 90°C~120°C 之間，有趣的是不論高低溫 Tg 峰均有隨著 PU 含量增多

而增高的趨勢，這可能是因為隨著 P U 含量增加，逐漸產生相分離有關。圖八為 D/Ⅲ 試片之 DSC 圖，圖中並無明顯發現 P U 及 Epoxy 之 Tg 範圍，顯示兩者互溶性良好，至圖九則為 D/Ⅲ 試片之熱裂解溫度圖，明顯的看出加入 P U 之後，其熱穩定性下降，但 P U 量之多寡則並無明顯差異，圖十為 TGA 之一次微分圖，以確定熱裂解之溫度，則明顯看出不論有無 P U，在 200℃ 左右及 370℃ 有大量分解之趨勢，至於成品之機械性能可由其應力(圖十一)發現，加入水性 P U 並不影響水性 Epoxy 之機械物性，此結果可由成品經過 THF 在 80℃ 淬取隔夜，換算出之固含量(Gel content)來了解，圖十二為 D/Ⅲ 之 gel content，發現所有樣品均 94% 以上，顯示此成品為度之交鏈，由於水性 P U 為部份交鏈，其與水性環氧樹脂並無反應，其高 gel content 顯示 D/Ⅲ 樣品應為 IPN 型態，與 SEM 觀察之結果吻合。

D/Ⅳ 樣品為非離子型水性環氧樹脂與具尾端一級醇之陰離子型水性 P U 混合物之成品，由於兩者同樣具有尾端之一級醇，理論上反應速率相同，且二者間相互反應，應具較 D/Ⅲ 有更優越之性能，但事實上由圖十三機械性能圖，圖十四 gel content 之結果來看，均與 D/Ⅲ 類似，顯示出 D/Ⅲ 應為 True IPN，基本上應為完全之均相，圖十五為 D/Ⅳ 樣片之 DMA 圖，其結果殊為不合理，其原因在於試片製作過程中，若不先將水除去，雖然在室溫中靜置一週，再以 50℃、

80°C、120°C 各烘一天，但仍有大量氣泡存在其中，乃改採噴塗方式，每次噴塗約 40 μm ，再以 80°C 半小時，120°C 一小時，除去水份，再噴第二層，但最後成品卻有脫膠現象產生，導致機械物性，DMA 結果之不準確性，目前改善之方法為直接灌模後，先抽乾水份，一次熟化，此實驗仍在進行中，至於 DSC 圖則顯示出寬廣之 Tg 區間，與 D/III 之樣品類似(圖十六)。在熱穩定性上 D/IV 則較 D/III 為優，由圖十七之 TGA 結果，及一次微分圖看來在 D/III 中 200°C 之熱裂解之現象，已不存在其裂解溫度大約在 380°C 左右，且是否加入 PU，與純環氧樹脂差別不大，顯示更進一步之交鏈，的確有助於熱穩定性，鑑於前期利用壓克力共聚物可有效達成環氧樹脂寬頻抗震之結果，(本結果目前已向中油提出專利申請)，本研究乃配合下一年度申請之計劃，已初步進行將壓克力共聚物進行水性化之工作，目前進行之方向有二

- (一) 利用壓克力酸與其它壓克力系列形成水性共聚物。
- (二) 利用 GMA 與壓克力系列先形成共聚物，再將之開環，予以水性化。

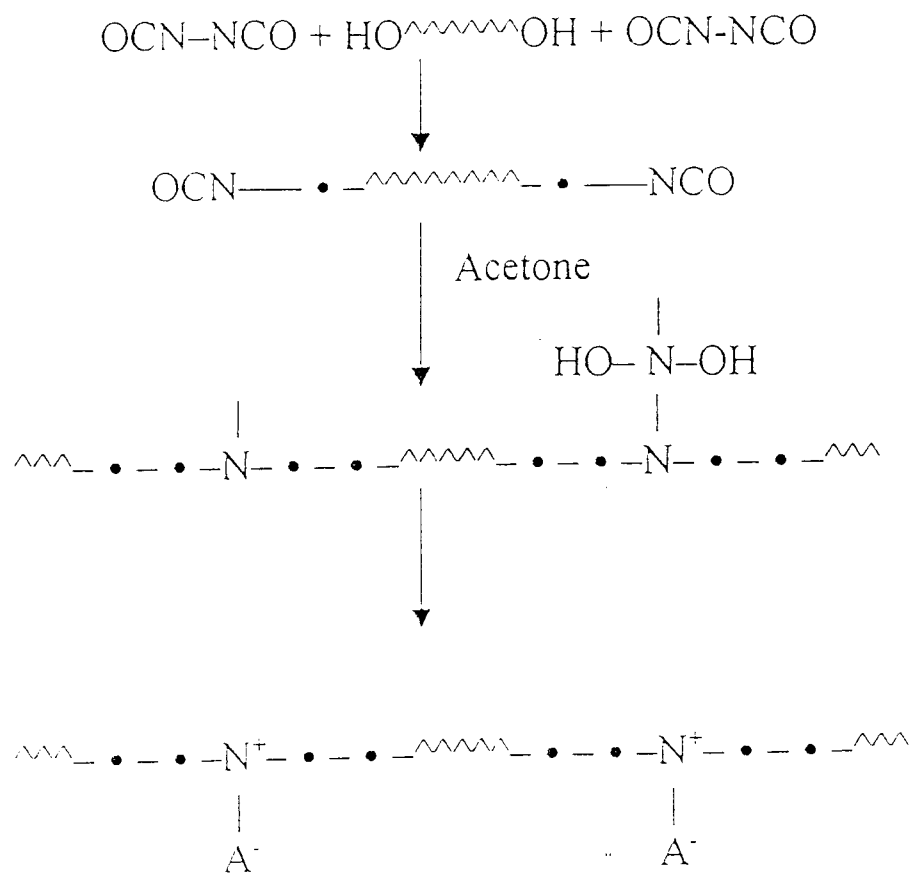
目前此二方向均已有初步結果，已為下期計劃奠定良好基礎。

三、結論與建議

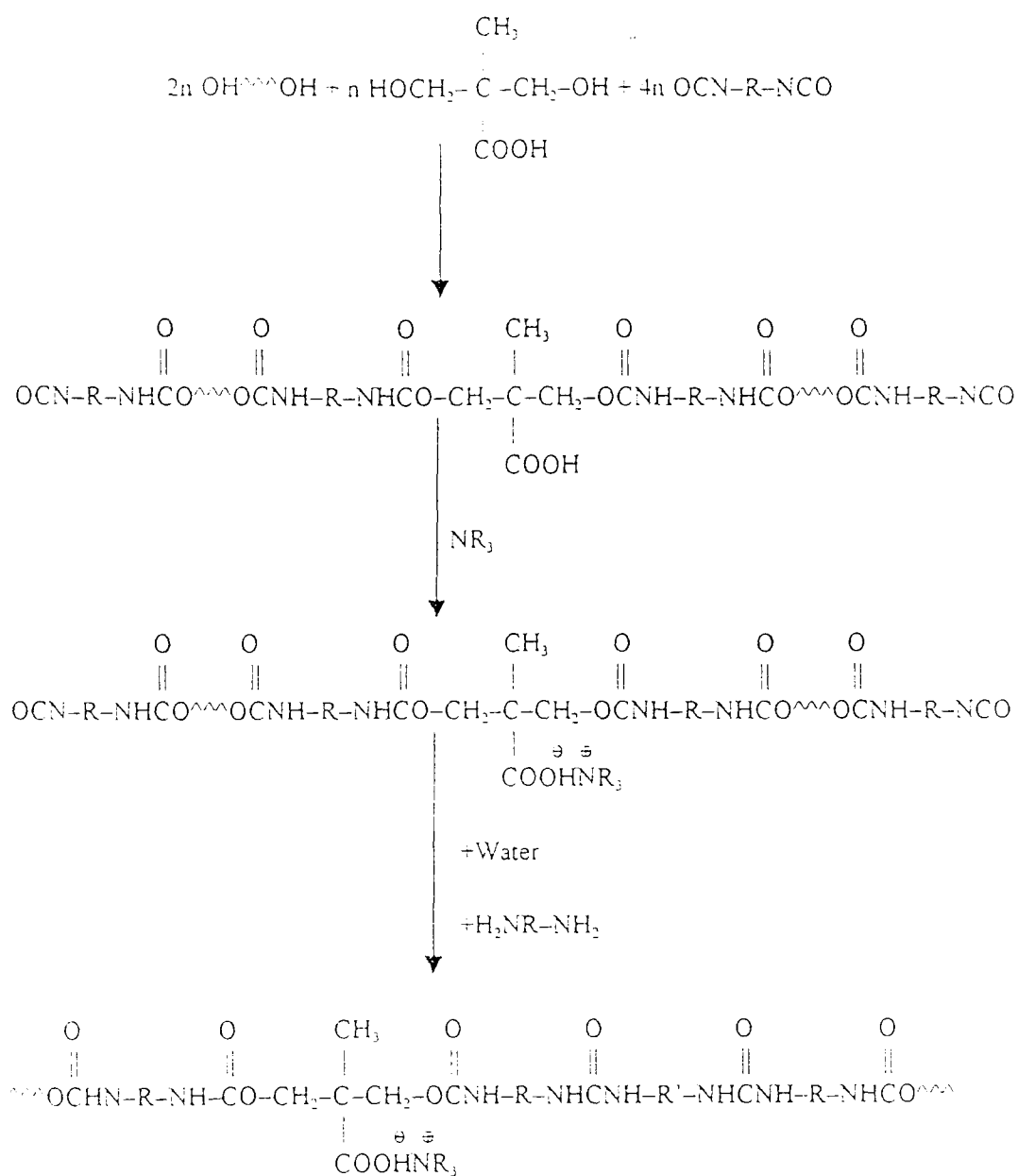
- (A)以具酸基之 PU 與具氨基之環氧樹脂直接相互中和，由於預聚物之分子量過大，中和效果差，無法乳化。
- (B)成功的合成出各類型的水性 PU 及環氧樹脂
- (C)非離子型之水性環氧樹脂應具申請專利潛力，目前正在嚐試製作不加 NMP 之效果，以期更符環保之需求。
- (D)不同型態之水性 PU 與水性環氧樹脂(陰離子、陽離子型)，因其 pH 值會改變，無法互溶。
- (E)非離子型水性環氧樹脂可與各類水性 PU 互溶，熟化後可形成 IPN 結構體。
- (F)可成功將水性環氧樹脂與水性 PU 形成寬頻抗震材料，此結果亦應具申請專利潛力。
- (G)試片製作方式改良，目前進行中，應可克服。
- (H)以水性壓克力共聚物改質水性環氧樹脂之製作，已初投入人力試製，已有初步結果，初下期計劃之執行應已無大障礙。

四、參考資料

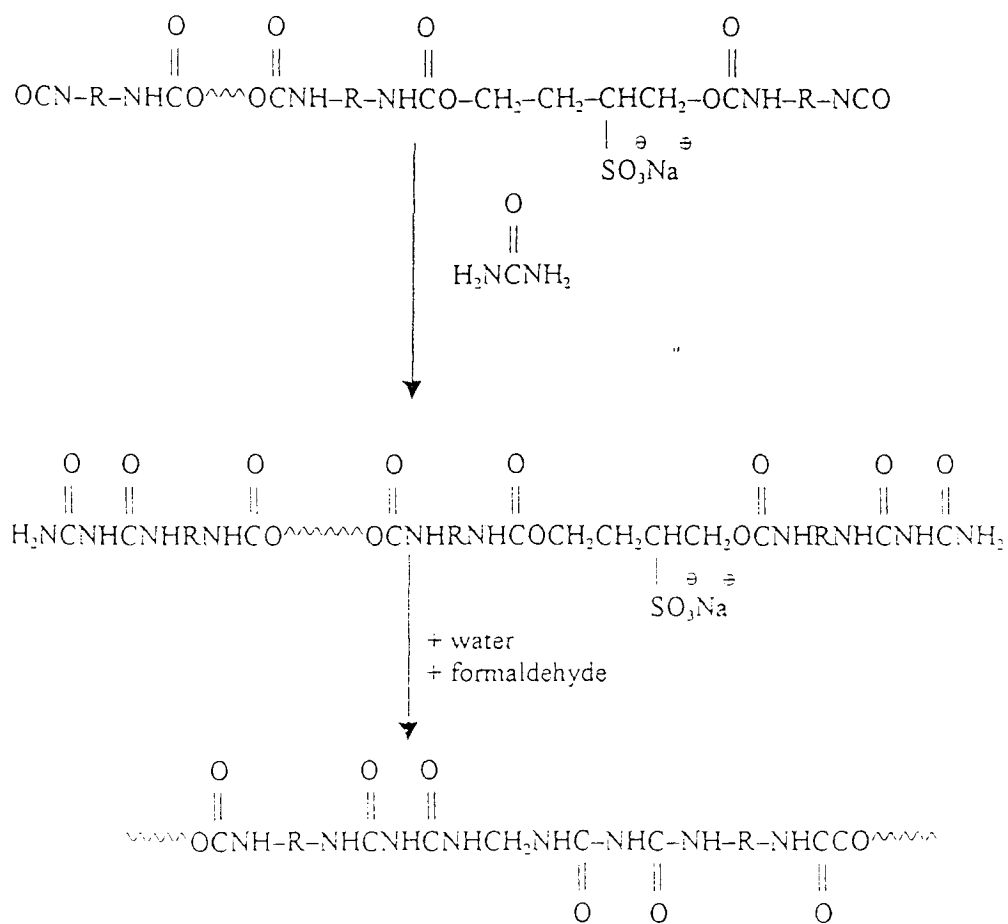
- 1~3. "化工技術", 第十卷, 第五期, 水性PU, 黃慶忠, p41~42
4. 岩田敬志 "聚尿數脂PU原理與應用", p1~5
5. D. Diterich, Angew. Makromol. Chem., 98, 133 (1981)
6. Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, Muenchen, p24 (1985)
7. L. B. Weisfield, J. R. Littele, and W. E. Wolsten holme, J. polym. Sci., vol. 50, 455 (1962)
8. 高性能塗料用數脂之合成性質與應用論文集, 楊金平、李龍達、陳彥豪共著, 大同工學院, 1994
9. Yale L. Meltzer, "Water-Soluble Polymers, Recent Developments", 1979
10. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science" 2nded. John Wiley & Sons, New York, 1993
11. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum Press, New York, 1981
12. S. Singh, H. L. Frisch and H. Ghiradella, Macromolecules, 23, 375, 1990
13. D. Klempner, Angew. Chem., 17, 97, 1978



圖二. Bayer 公司水性 PU 實驗流程



圖三. 預聚物離子混合加工法流程



圖四. 熱熔加工法流程



圖五-A: 試片未處理

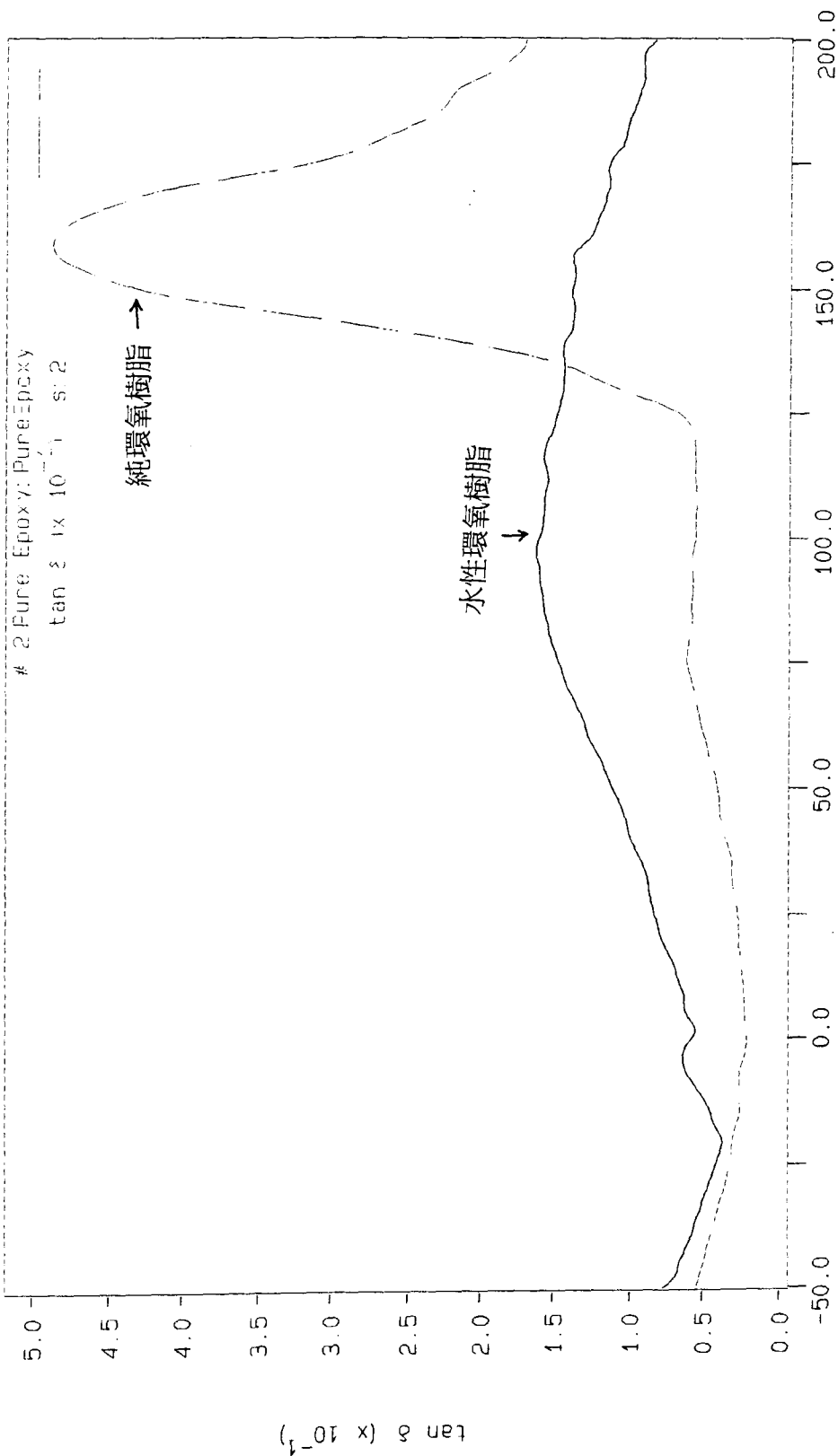


圖五-B: 試片經 250 °C 加熱處理

圖三：(D)/(III)試片斷裂面 SEM 圖

Curve 1: DMA Temp/Time Scan in 3 Point Bending
 File info: Depoxy Sat Jul 17 08:28:47 1999
 Frequency: 1.00 Hz Dynamic Stress: 153.0mN
 pure-D-w-epoxy Static Stress: 170.0mN

1 pure-D-w-epoxy: Depoxy
 $\tan \delta \times 10^{-1}$ s:2

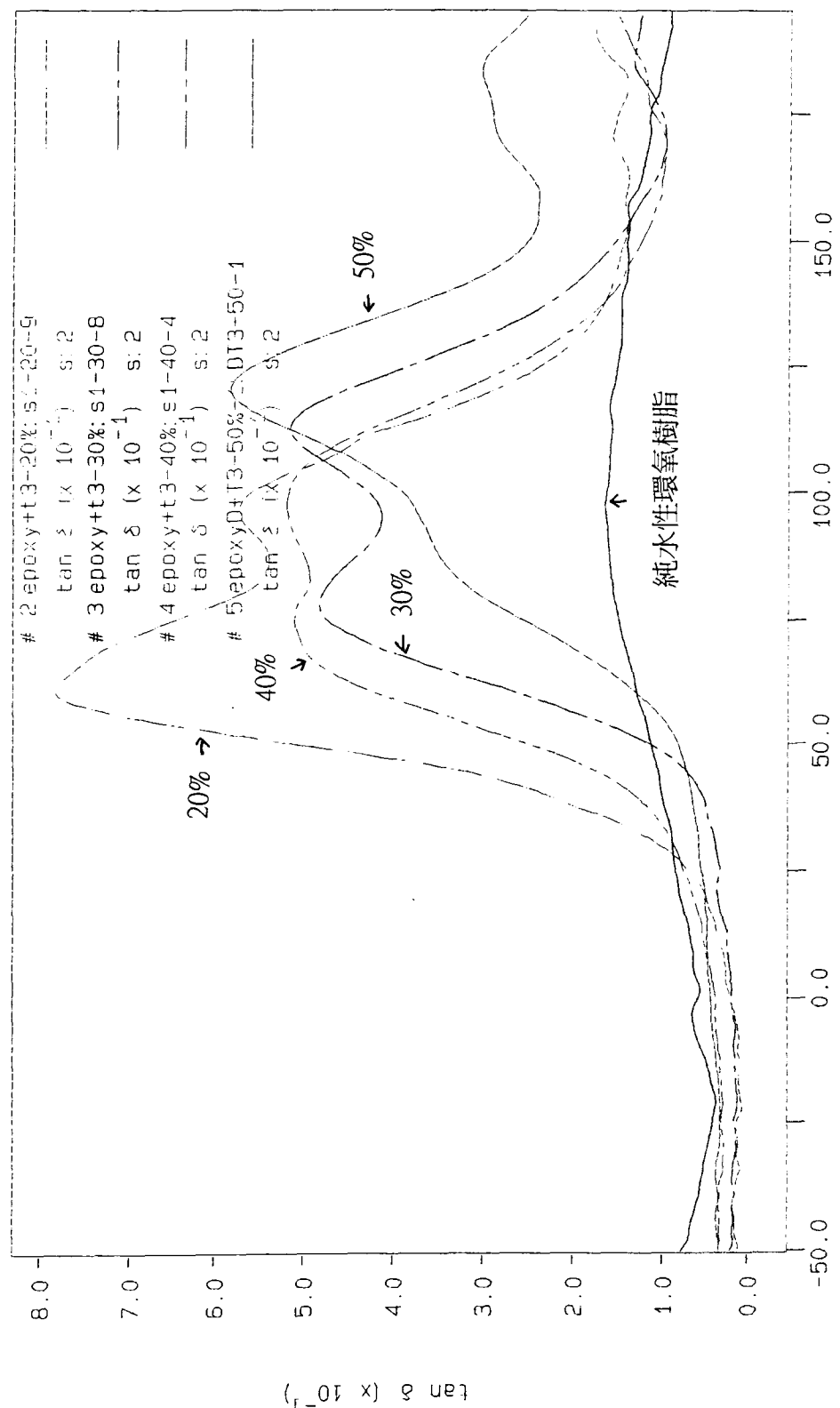


TEMP1: -50.0 $^{\circ}\text{C}$ TIME1: 3.0 min RATE1: 2.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jerry
 TEMP2: 200.0 $^{\circ}\text{C}$ PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Fri Aug 20 04:42:52 1999

圖六 純環氧樹脂與水性環氧樹脂熱化後之DMA圖

Curve 1: DMA Temp/Time Scan in 3 Point Bending
 File info: Depoxy Sat Jul 17 08:28:47 1999
 Frequency: 1.00 Hz Dynamic Stress: 153.0mN
 pure-D-w-epoxy Static Stress: 170.0mN

1 pure-D-w-epoxy: Depoxy
 tan δ ($\times 10^{-1}$) s:2



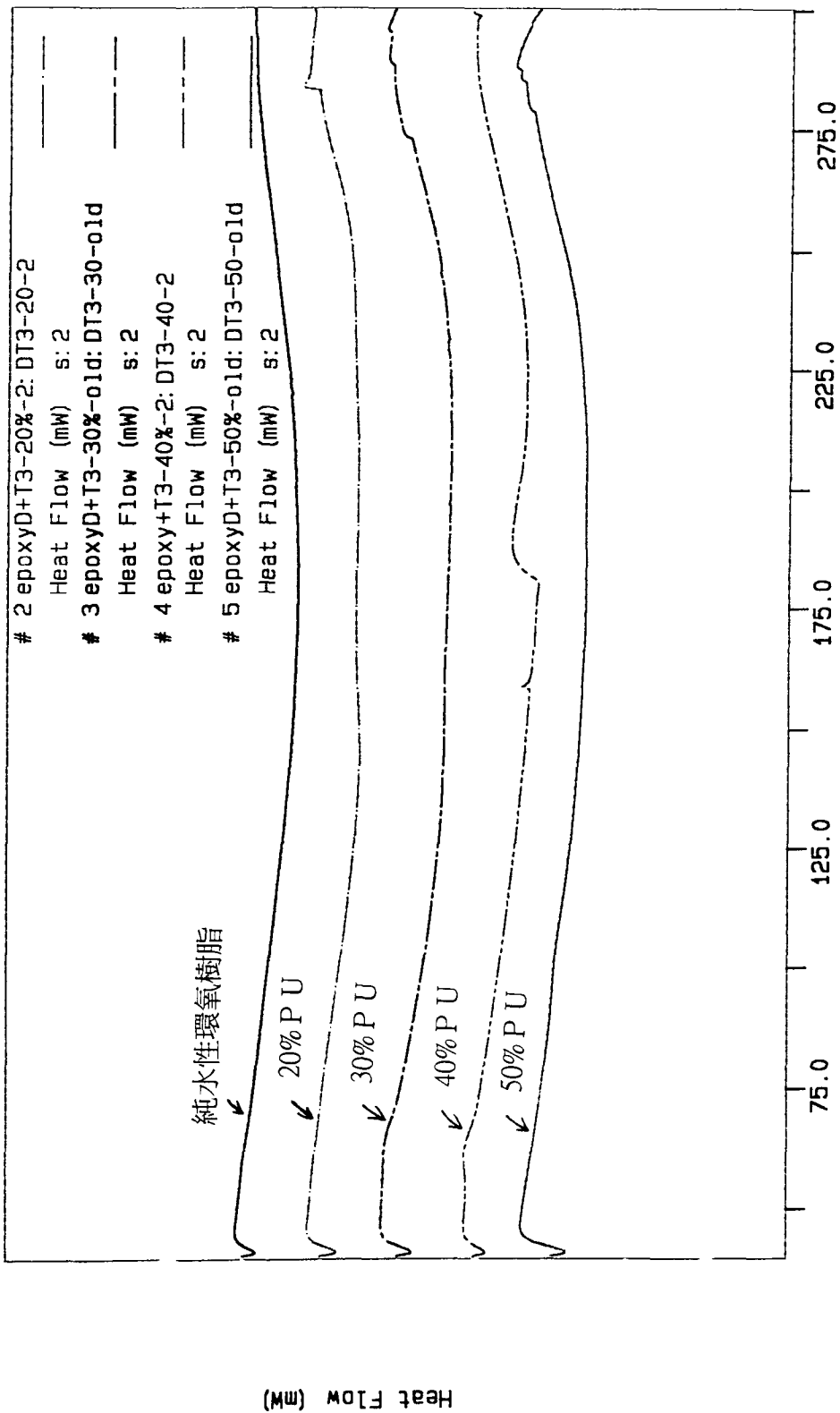
TEMP1: -50.0 C TIME1: 3.0 min RATE1: 2.0 C/min
 TEMP2: 200.0 C
 Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
 jerry
 PEAKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Thu Aug 19 21:57:00 1999

圖七 非離子型水性環氧樹脂/部份交鏈陰離子型水性PU (D/III) 成品之DMA圖

Curve 1: DSC
 File info: p-epoxyD-2 Thu Aug 19 05:24:01 1999
 Sample Weight: 3.100 mg
 pure-epoxyD-2

-> # 1 pure-epoxyD-2: p-epoxyD-2

Heat Flow (mW) s: 2

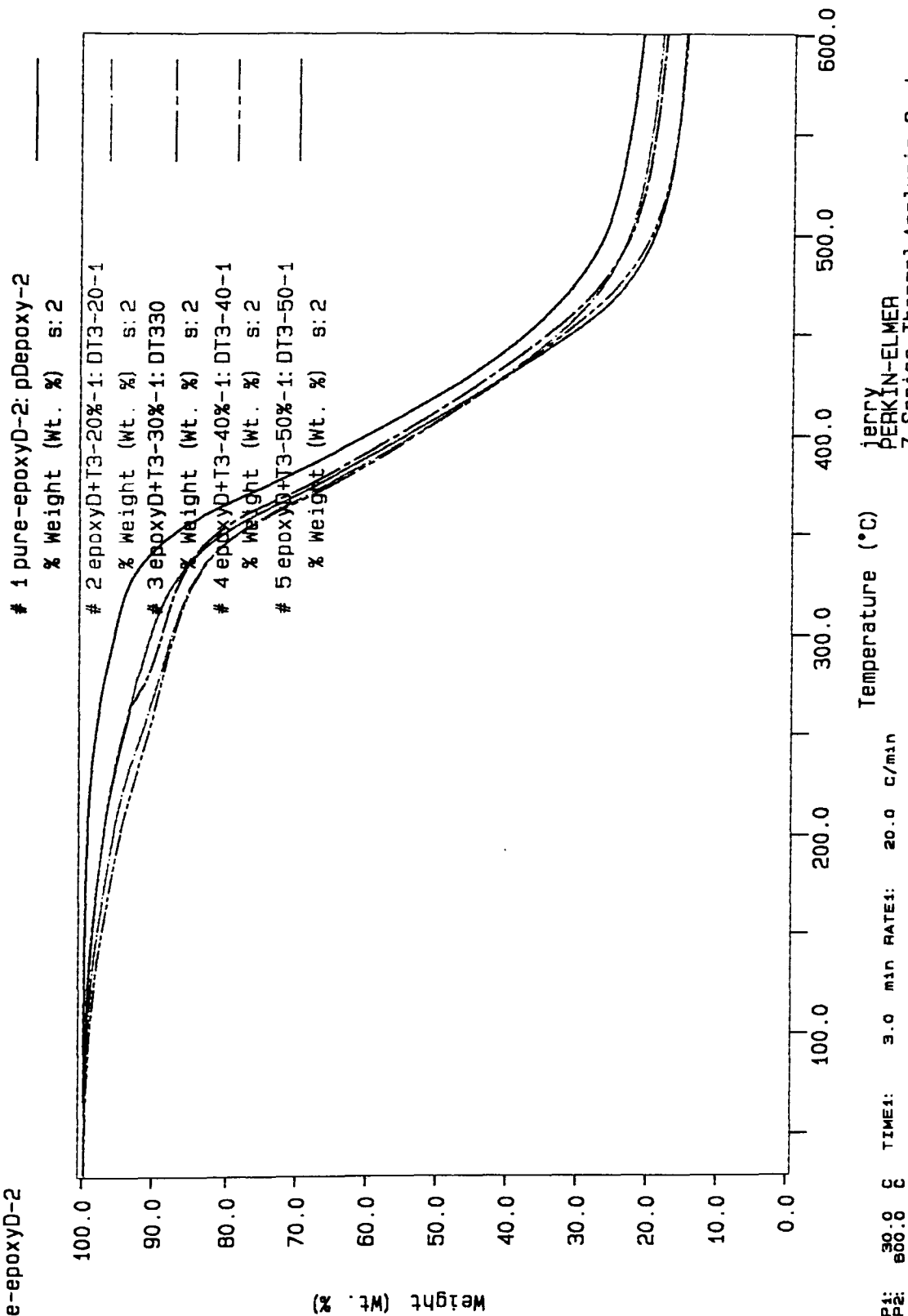


Temperature (°C)
 Jerry
 Fu-Jen Catholic University
 Chemistry Institute
 Fri Aug 20 02:44:35 1999

TEMP1: 40.0 °C TIME1: 3.0 min RATE1: 10.0 °C/min
 TEMP2: 300.0 °C

圖八 試片D/III之DSC圖

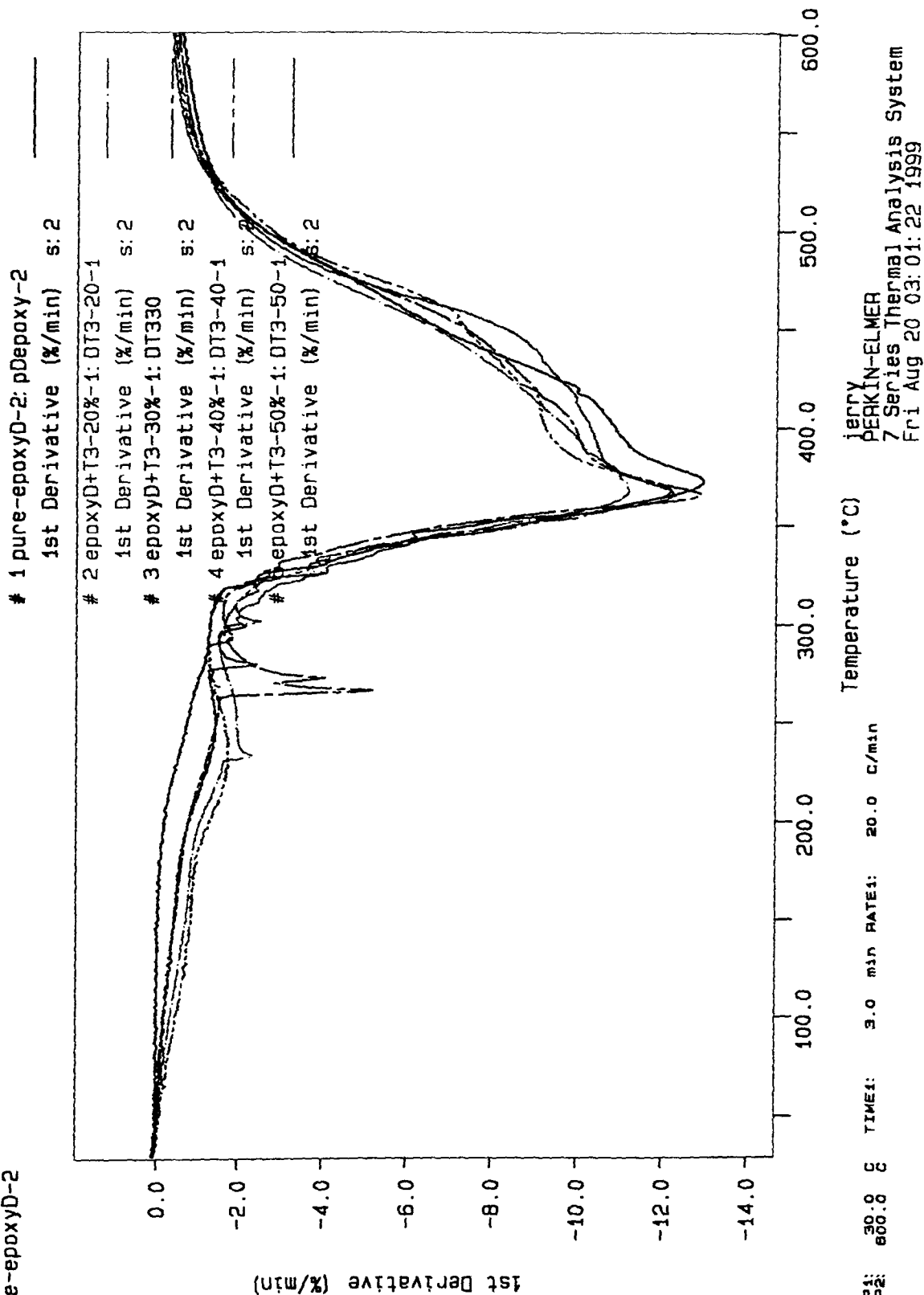
Curve 1: TGA
 File info: pDepoxy-2 Wed Aug 18 09:37:00 1999
 Sample Weight: 5.991 mg
 pure-epoxyD-2



JERRY
 PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Fri Aug 20 02:49:24 1999

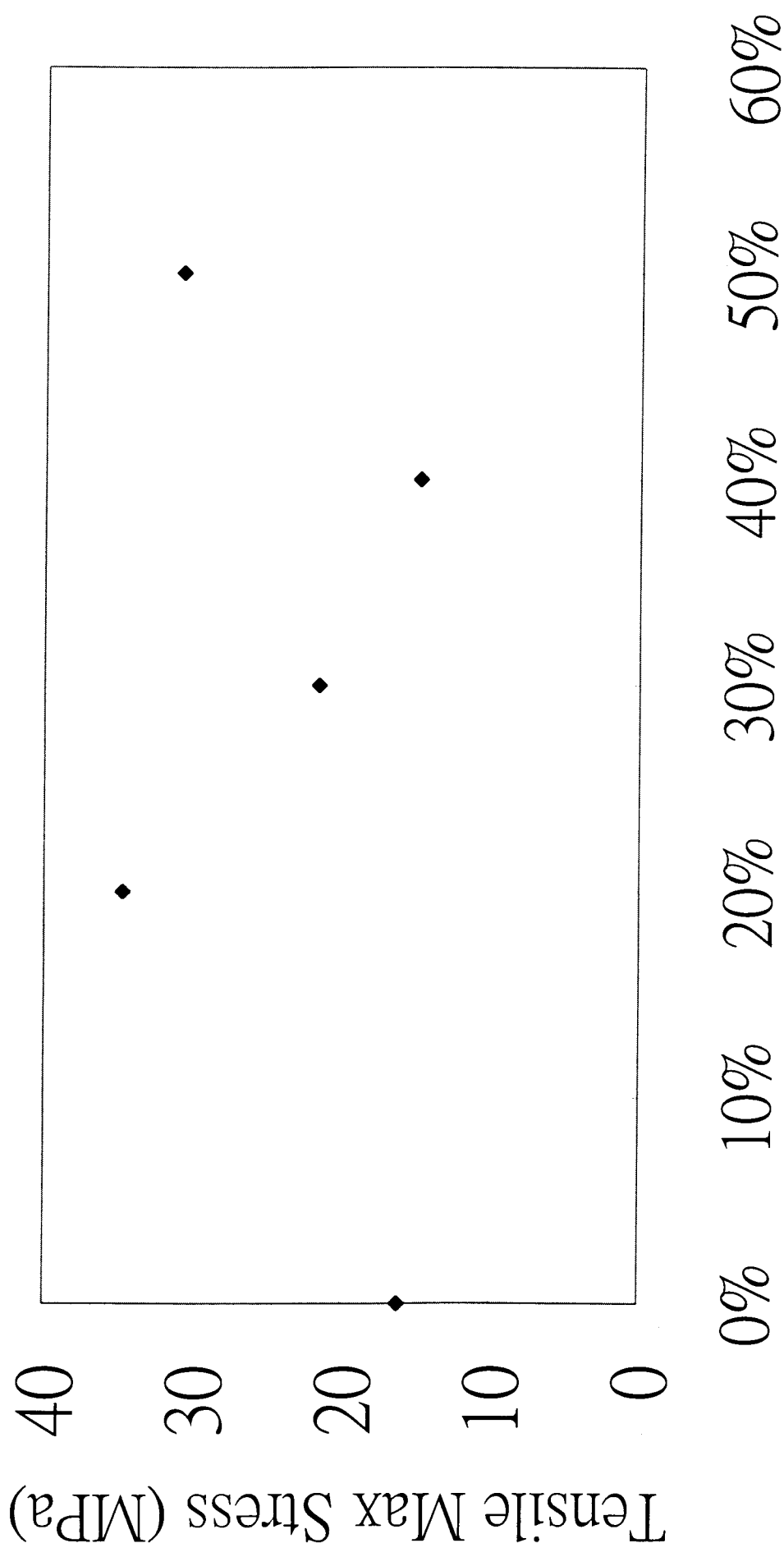
圖九 試片D/III之TGA圖

Curve 1: TGA
 File info: pDepoxy-2 Wed Aug 18 09:37:00 1999
 Sample Weight: 5.991 mg
 pure-epoxyD-2



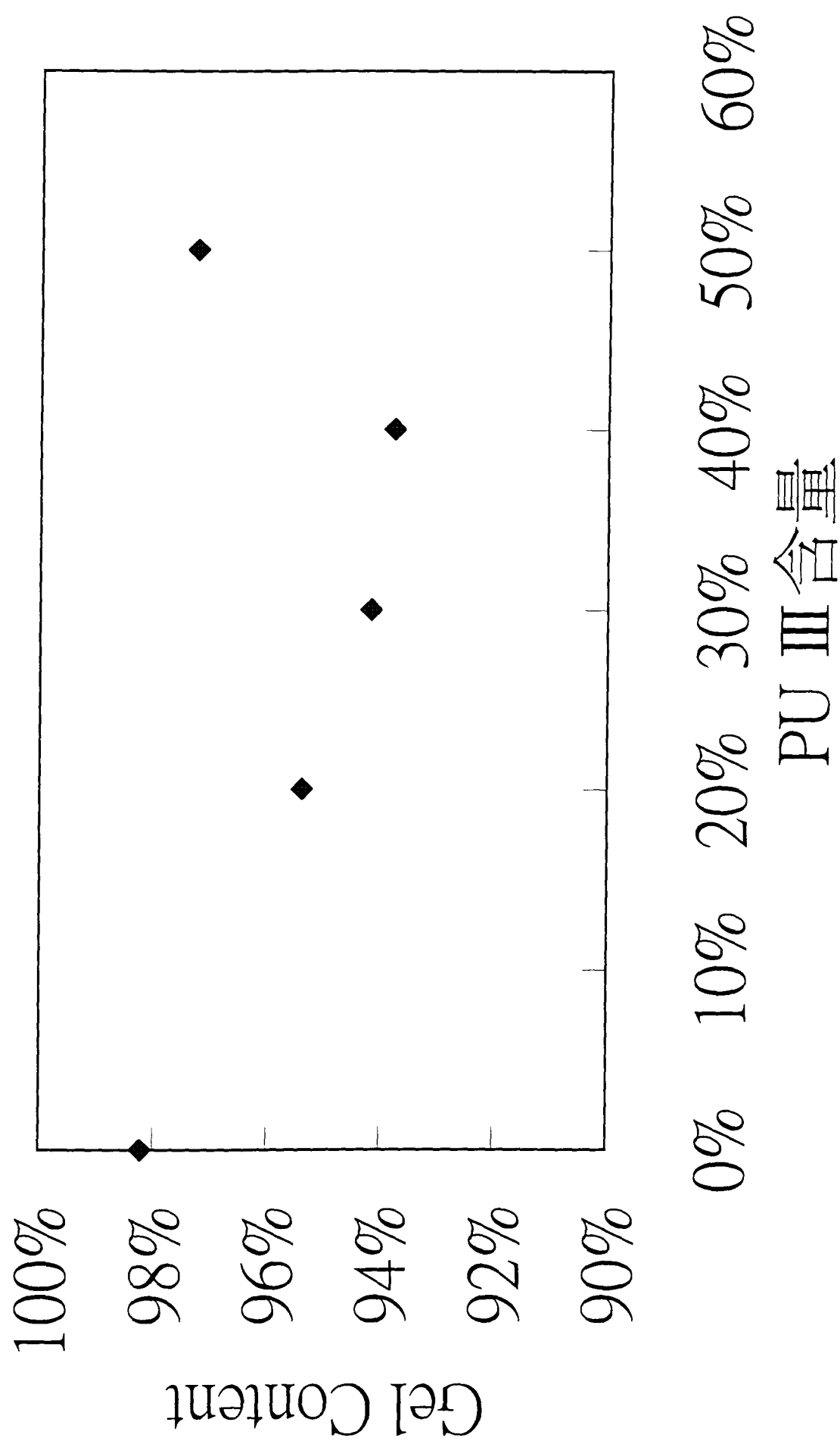
PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Fri Aug 20 03:01:22 1999

圖十 試片D/III TGA結果之一次微分圖

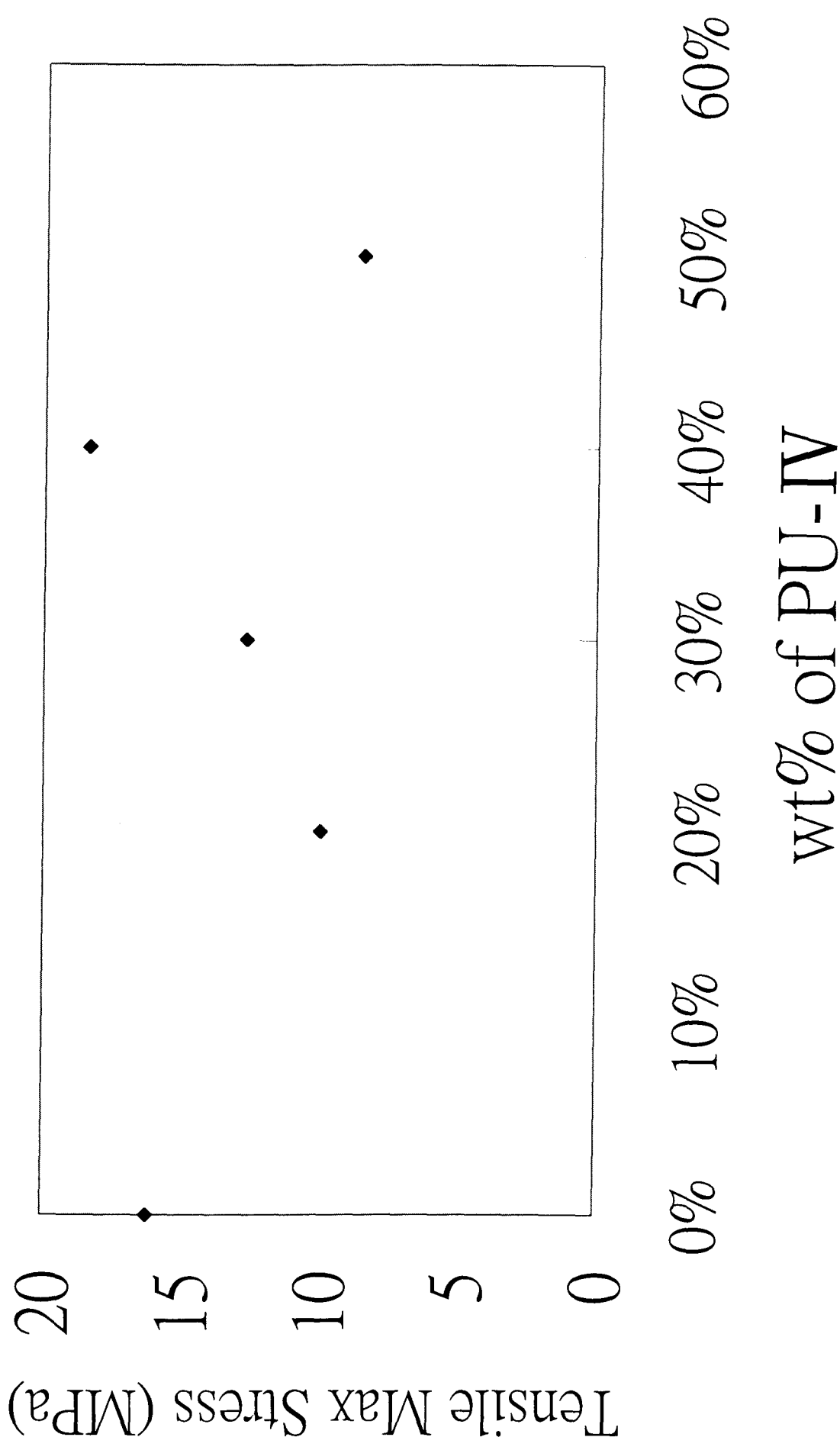


wt% of PU-III

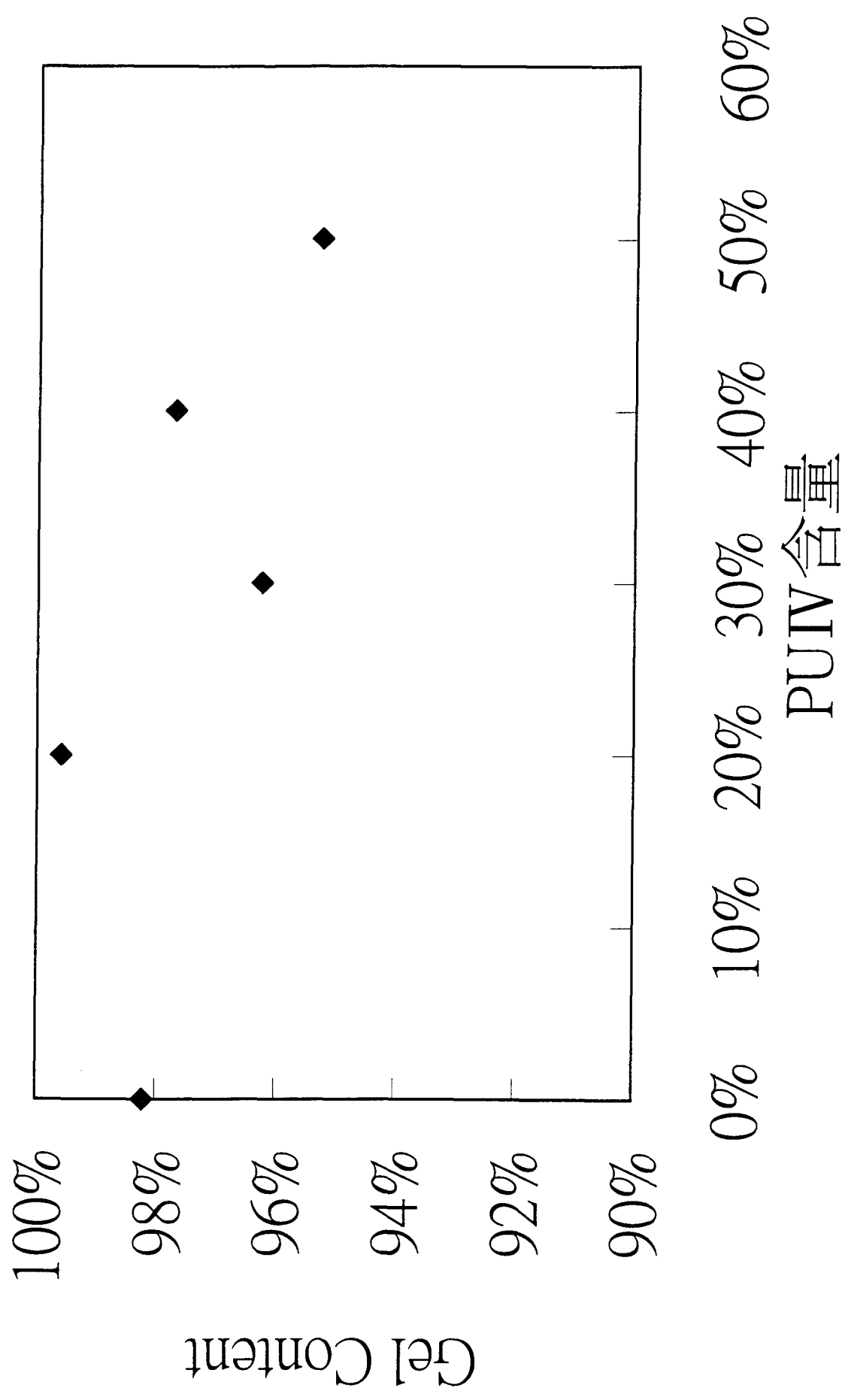
圖十一 D/III 試片之機械物性



圖十二 D/III 試片之固含量 (Gel Content)

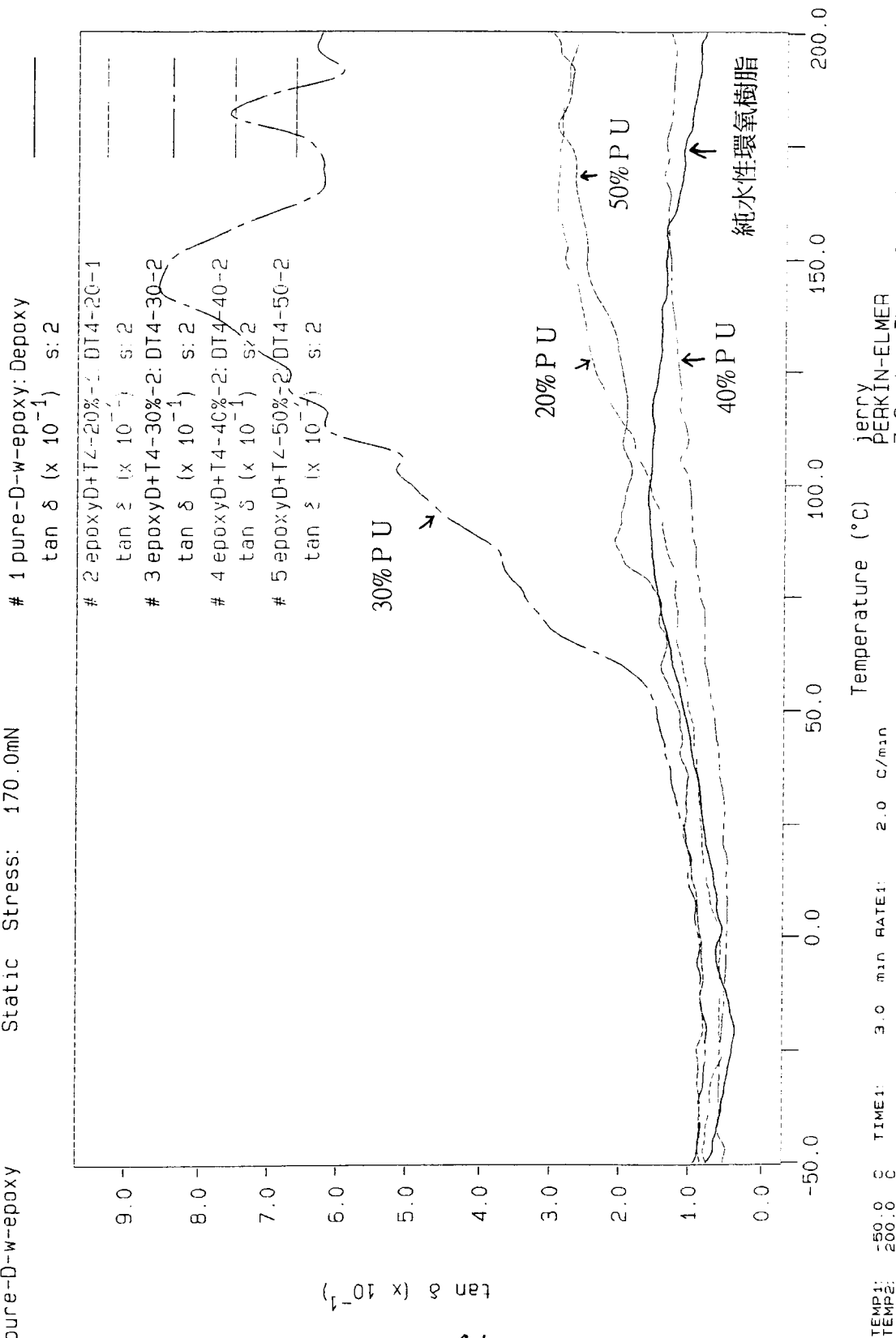


圖十三 D/IV 試片之機械物性



圖十四 D/IV 試片之固含量 (Gel Content)

Curve 1: DMA Temp/Time Scan in 3 Point Bending
 File info: Depoxy Sat Jul 17 08:28:47 1999
 Frequency: 1.00 Hz Dynamic Stress: 153.0mN
 pure-D-w-epoxy Static Stress: 170.0mN



圖十五 D/IV 試片之DMA圖

Curve 1: DSC

File info: p-epoxyD-2 Thu Aug 19 05:24:01 1999

Sample Weight: 3.100 mg

pure-epoxyD-2

1 pure-epoxyD-2: p-epoxyD-2

Heat Flow (mW) s: 2

2 epoxyD+T4-20%-1: DT4-20-1

Heat Flow (mW) s: 2

3 epoxyD+T4-30%-1: DT4-30-1

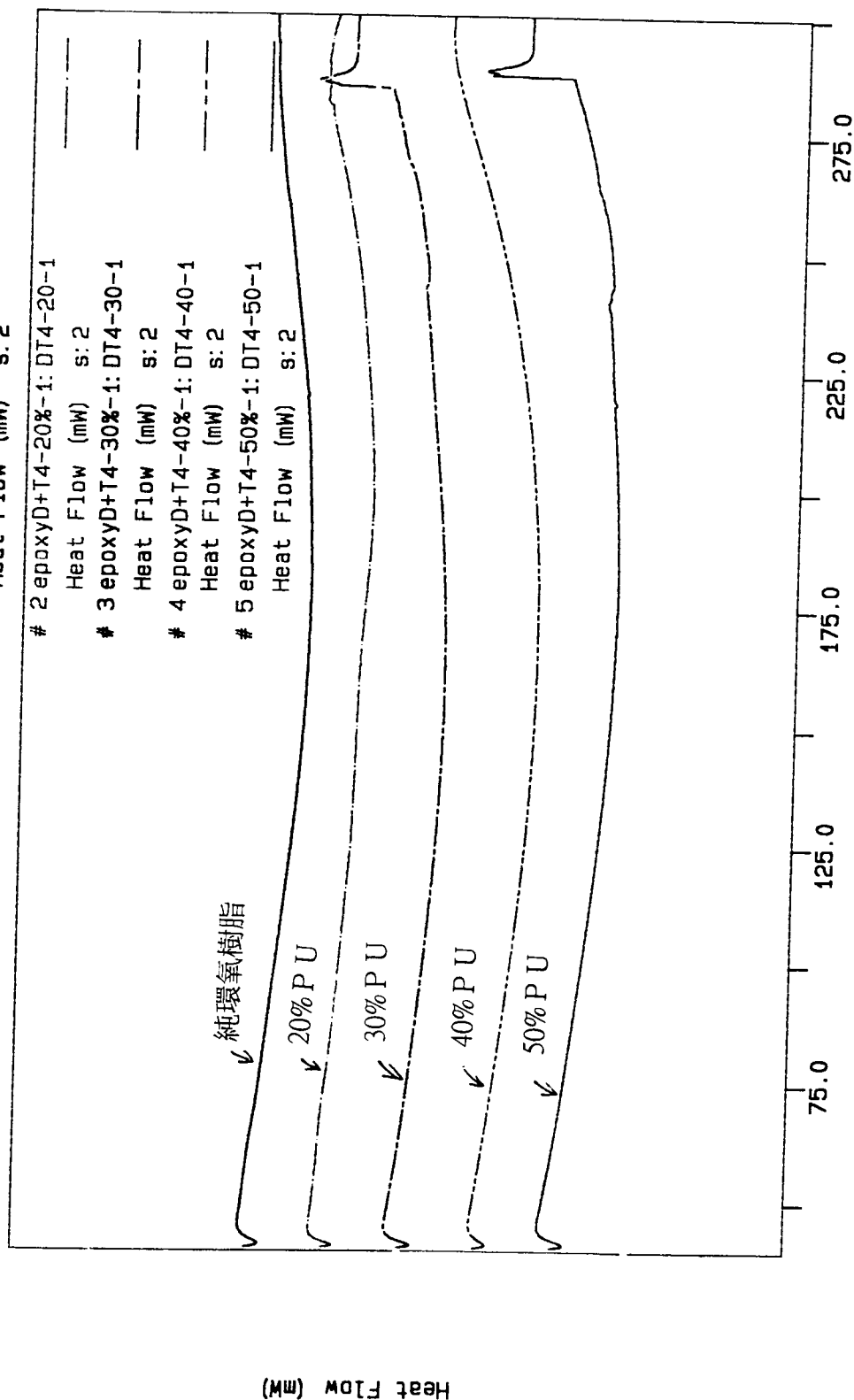
Heat Flow (mW) s: 2

4 epoxyD+T4-40%-1: DT4-40-1

Heat Flow (mW) s: 2

5 epoxyD+T4-50%-1: DT4-50-1

Heat Flow (mW) s: 2



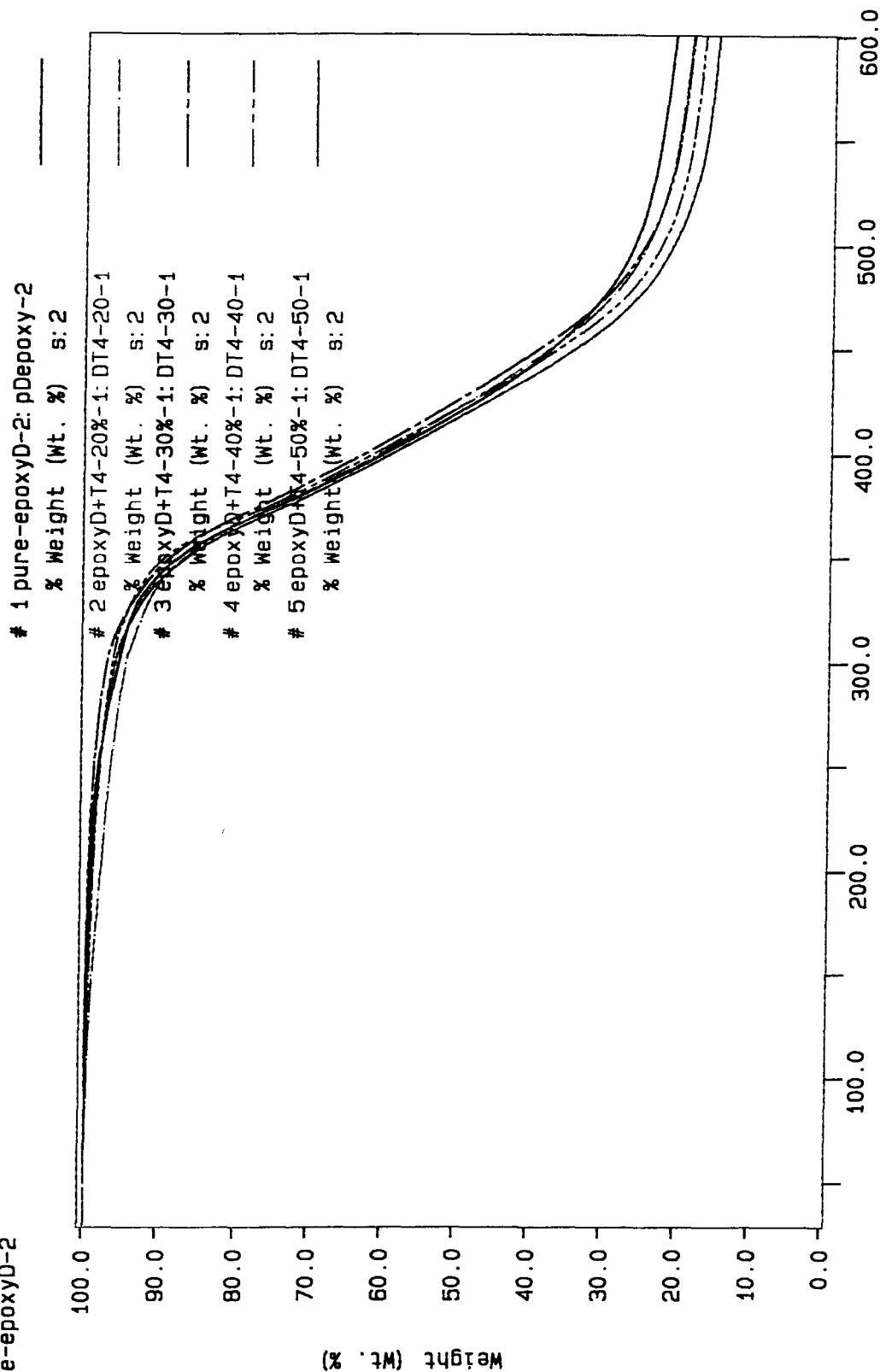
Temperature (°C)

TEMP1: 40.0 C TIME1: 3.0 min RATE1: 10.0 C/min

TEMP2: 300.0 C
jerry
Fu-Jen Catholic University
Chemistry Institute
Fri Aug 20 03:12:18 1999

圖十六 試片D/IV之DSC圖

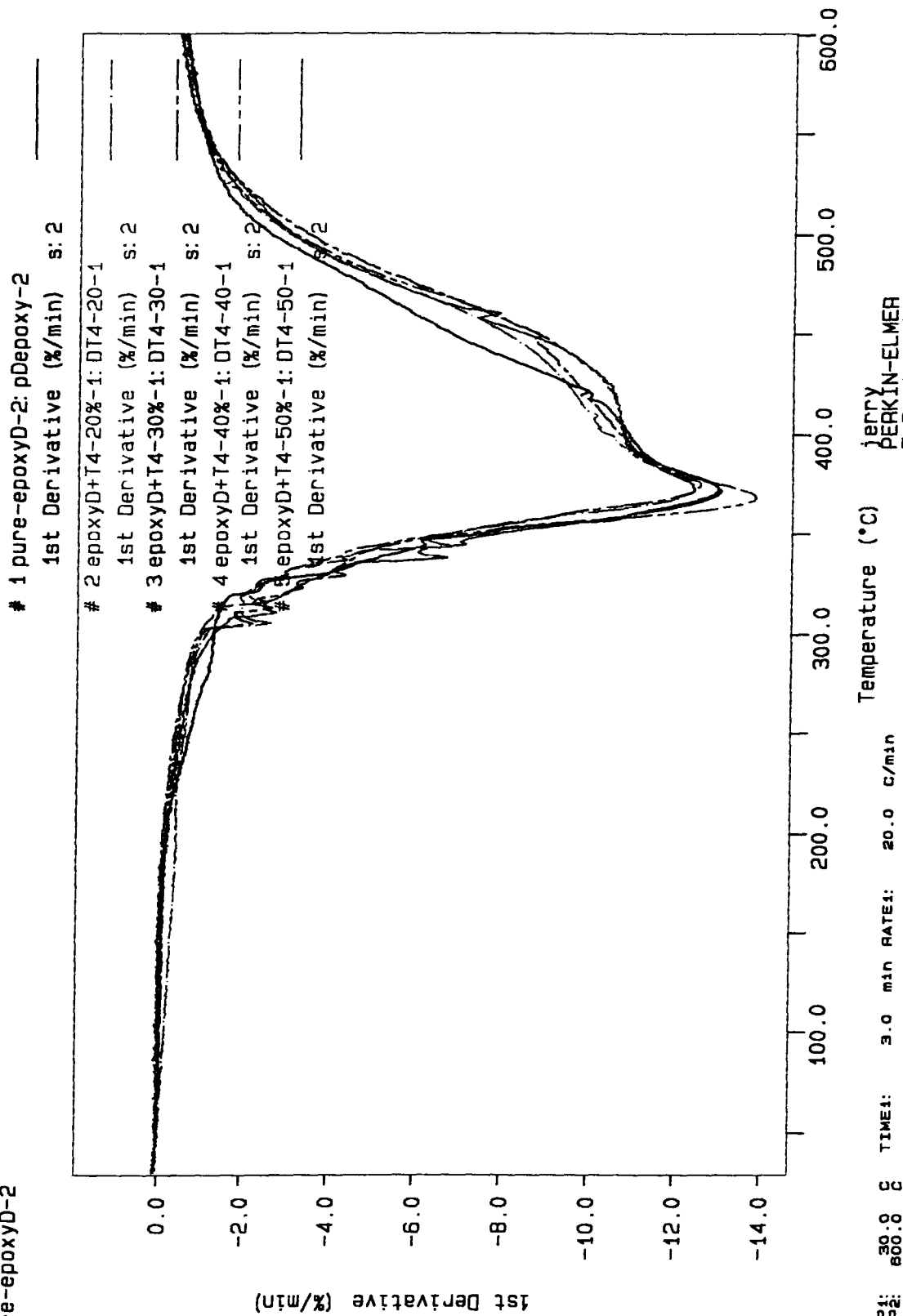
Curve 1: TGA
 File info: pDepoxy-2 Wed Aug 18 09:37:00 1999
 Sample Weight: 5.991 mg
 pure-epoxyD-2



TEMP1: 30.0 C TIME1: 3.0 min RATE1: 20.0 C/min
 TEMP2: 600.0 C
 Temperature (°C)
 jerry PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Fri Aug 20 02:46:57 1999

圖十七 試片D/IV之TGA圖

Curve 1: TGA
 File info: pDepoxy-2 Wed Aug 18 09:37:00 1999
 Sample Weight: 5.991 mg
 pure-epoxyD-2



JERRY
 PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Fri Aug 20 02:53:25 1999

圖十八 試片D/IV TGA結果之一次微分圖

薄膜分離用含磷酯矽酮複合材料之開發

**Phosphate Esters Containing Silicone Composites for
Membrane Application**

計劃編號：NSC88-CPC-E-032-011

執行期限：民國 87 年 08 月 01 日至民國 88 年 07 月 31 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：張 正 良

執行單位：淡江大學化學工程學系

中文摘要

以矽酮聚合物為基材製成之薄膜在油水分離及氣體分離的應用上有良好的效果。分離選擇性及滲透量可經由改質矽酮樹脂得到重大的改善。改質的方法包括填充物添加，合成共聚物及製成複合薄膜等。國內因矽酮原料取得不易，在此領域的研發及應用層次均無重大進展。

本研究室以多孔型的 PVDF 薄膜為基材，利用電漿接枝法將單體四甲基四乙烯基環四矽氧烷 (V_4) 與八甲基環四矽氧烷 (D_4) 接在 PVDF 薄膜表面並聚合成一薄層。改質後之 PVDF 薄膜與自行合成出之具乙烯基含磷酯矽酮聚合物製備成複合薄膜，並進行酒精/水溶液的滲透蒸發分離實驗。實驗針對不同的單體、不同的接枝方法製作一系列的具乙烯基含磷酯矽酮複合薄膜。

實驗結果顯示，以 V_4 為接枝單體之具乙烯基含磷酯矽酮複合薄膜有最好的分離效果，在酒精進料濃度為 90 wt% 時的出料濃度為 96.5 wt%，已超過酒精/水溶液的共沸點組成，且通量達到 $0.8 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ ，也比一般文獻上的報導佳，對酒精的選擇係數則為 3.063，PSI 值為 2450，是一個分離效果很好的複合薄膜。

關鍵字: 電漿改質、含磷酯矽酮、滲透蒸發、複合薄膜

Abstract

Silicone rubber is frequently used for the preparation of membranes in pervaporation of organics from water and gas separation. Selectivity and flux can be improved through incorporation of fillers, copolymerization with glassy polymer and lamination of other polymers. Raw materials of special silicone products can not be easily obtained in Taiwan, the development of alternative silicone chemicals is still an important subject of research.

Silicone films can be deposited on substrates by plasma polymerization. Tetramethyl-tetravinylcyclotetrasiloxane(V_4) and Octamethylcyclotetrasiloxane(D_4) were used as monomers, and PVDF was used as a substrate. The grafted membranes coated with polysiloxane containing phosphate ester were initiated by UV light to form the composited membranes. A series of composited membrane was developed and test. The composited membrane were evaluated in the application of the selective pervaporation of ethanol from water. Experimental results showed that the composited membrane of PVDF-g- V_4 with polysiloxane containing phosphate ester has better performance.(feed:90 wt% ethanol ; permeate:96.5 wt% ethanol, flux:0.8kg/m²hr, α_{ethanol} :3.063)

Keyword : Plasma 、Pervaporation 、Silicone 、Phosphate ester

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目 錄	III
表索引	VI
圖索引	VII

一、前言	1
------	---

二、目標	3
------	---

三、理論背景及研究範圍	4
-------------	---

3.1 薄膜簡介	5
----------	---

3.1.1 薄膜之分離性能	5
---------------	---

3.2 與 PVDF 複合	5
---------------	---

3.2.1 電漿改質	6
------------	---

3.2.2 電漿改質的原理	7
---------------	---

3.3 與金屬氧化物複合	8
--------------	---

3.4 滲透蒸發之原理與應用	9
----------------	---

3.4.1 滲透蒸發之原理	9
---------------	---

3.4.2 矽酮薄膜在滲透蒸發之應用	16
--------------------	----

3.4.3 薄膜結構的影響	16
---------------	----

3.4.4 滲透蒸發的一般性質	17
-----------------	----

3.5 PVDF 複合薄膜	18
---------------	----

3.6 氧化鋁複合薄膜	21
四、研究內容	22
4.1 實驗藥品	22
4.2 實驗儀器	24
4.3 實驗步驟	25
4.3.1 具乙烯官能基含磷酯矽酮聚合物之合成	25
4.3.2 帶乙烯基之聚二甲基矽氧烷之合成	27
4.3.3 PVDF 複合薄膜之製備	28
4.3.4 金屬氧化物複合薄膜之製備	31
4.3.5 滲透蒸發	33
五、技術成果及效益說明	34
5.1 PVDF 複合薄膜	34
5.1.1 PVDF 薄膜 (膜 A)	35
5.1.2 PVDF-g-V ₄ (膜 B)	38
5.1.3 PVDF-g-V ₄ (膜 C)	42
5.1.4 PVDF-g-D ₄ (膜 D)	45
5.1.5 V ₄ -g-PVDF-g-V ₄ (膜 E)	47
5.1.6 PVDF-g-V ₄ -含磷酯矽酮聚合物薄膜 (膜 F)	49
5.1.7 PVDF-g-D ₄ -含磷酯矽酮聚合物薄膜 (膜 G)	53
5.1.8 PVDF-g-V ₄ -Vi-PDMS 薄膜 (膜 H)	55
5.2 金屬氧化物複合薄膜	62
5.3 效益說明	64
六、結論及建議	65

七、參考文獻	66
--------------	----

表索引

表 5.1 室溫下未接枝之 PVDF 薄膜酒精與水的分離情形	37
表 5.2 以迴流方式接枝 PVDF 膜在室溫下的滲透蒸發分離情形	38
表 5.3 直接通 V_4 接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜滲透蒸發分離的情形	43
表 5.4 直接通 D_4 接枝的 PVDF-g- D_4 薄膜滲透蒸發分離的情形	45
表 5.5 兩面皆接枝的 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜的滲透蒸發分離的情形....	47
表 5.6 PVDF-g- V_4 —含磷酯矽酮聚合物薄膜薄膜的滲透蒸發分離的情形.	50
表 5.7 PVDF-g- D_4 —含磷酯矽酮聚合物薄膜的滲透蒸發分離的情形 .	53
表 5.8 PVDF-g- V_4 —Vi-PDMS 薄膜的滲透蒸發分離的情形	56
表 5.9 各種薄膜在酒精濃度為 70 wt% 與 90 wt% 時的滲透通量、出料濃 度與對酒精選擇係數的比較	59
表 5.10 各種測試薄膜在不同濃度下的 PSI 值	60

圖目錄

圖 3.1 氧化鋁薄膜與矽酮樹脂聚合機制與分離機構	9
圖 3.2 滲透蒸發輸送機構示意圖	10
圖 3.3 滲透蒸發裝置示意圖	11
圖 3.4 為薄膜經接枝改質之示意圖	13
圖 3.5 (A): 接枝量和選擇係數的關係示意圖, (B): 接枝量和滲透通量的關係示意圖	14
圖 3.6 複合薄膜之結構示意圖	18
圖 4.1 具乙烯官能基含磷酯矽酮聚合物之合成儀器裝置圖	27
圖 4.2 帶乙烯基之聚二甲基矽氧烷之合成儀器裝置圖	28
圖 5.1 未接枝之 PVDF 掃描式電子顯微鏡圖	36
圖 5.2 未接枝之 PVDF 薄膜, 進料濃度與滲透通量之關係	37
圖 5.3 未接枝之 PVDF 薄膜, 進料濃度與出料濃度之關係	38
圖 5.4 以迴流方式接枝 PVDF 薄膜表面之 FTIR 圖譜	39
圖 5.5 以迴流方式接枝 PVDF 薄膜的掃描式電子顯微鏡圖	40
圖 5.6 以迴流方式接枝 PVDF 薄膜, 進料濃度與滲透通量之關係	41
圖 5.7 以迴流方式接枝 PVDF 薄膜, 進料濃度與出料濃度之關係	42
圖 5.8 直接通 V_4 接枝的 PVDF- g - V_4 薄膜的掃描式電子顯微鏡的圖	43
圖 5.9 直接通 V_4 接枝的 PVDF- g - V_4 薄膜的進料濃度與滲透通量之關係	44
圖 5.10 直接通 V_4 接枝的 PVDF- g - V_4 薄膜的進料濃度與出料濃度之關係	44

圖 5.11 直接通 D_4 接枝的 PVDF-g- D_4 薄膜的進料濃度與滲透通 量之關係	46
圖 5.12 兩面接枝的 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜的進料濃度與滲透通 量之關係	48
圖 5.13 兩面接枝的 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜的進料濃度與出料濃 度之關係	49
圖 5.14 PVDF-g- V_4 -含磷酯矽酮聚合物薄膜的掃描式電子顯微 鏡圖	51
圖 5.15 PVDF-g- V_4 -含磷酯矽酮聚合物薄膜的進料濃度與滲透 通量之關係	52
圖 5.16 PVDF-g- V_4 -含磷酯矽酮聚合物薄膜進料濃度與出料濃 度之關係	52
圖 5.17 PVDF-g- D_4 -含磷酯矽酮聚合物薄膜的進料濃度與滲透 通量之關係	54
圖 5.18 PVDF-g- D_4 -含磷酯矽酮聚合物薄膜的進料濃度與出料 濃度之關係	55
圖 5.19 PVDF-g- V_4 -Vi-PDMS 薄膜的進料濃度與滲透通量之關 係	57
圖 5.20 PVDF-g- V_4 -Vi-PDMS 薄膜的進料濃度與出料濃度之關 係	57
圖 5.21 以溶膠凝膠法所製備的氧化鋁薄膜的掃描式電子顯微鏡 圖	63

一、前言

聚矽氧烷化合物(Polysiloxanes)在結構上十分特殊，具有其他高分子材料所不能具備的特性，且其發展歷史久遠，經過不斷改良其物性，其應用層面相當廣泛。台灣本身沒有基礎的矽化學工業，並受國外廠商嚴密控制進口原料，國內相關廠商不易取得特殊官能基的矽氧烷化合物。其中又以附加價值高的加成型矽氧烷樹脂為最，其所需乙烯官能基的矽氧烷單體，在國內無法合成及國外廠商聯合禁止輸入的情況下，價格偏高。若採用共聚合的方式，將具特殊官能基的另一反應性較高的單體與矽氧寡聚物共聚合，此共聚物若仍具優異的物性及化性，則可突破國內矽氧烷高分子工業之困境，間接抑制進口價格，提高廠商競爭力。值此國內企盼產業升級之時，發展附加價格高之矽氧烷產業實為重要之課題。

聚矽氧烷高分子在薄膜分離之應用上極為廣泛，其在油水分離及氣體分離的應用上有良好的效果。分離選擇性及滲透量可經由改質矽酮樹脂得到重大的改善。改質的方法包括填充物添加、合成共聚物及製程複合薄膜等。其分離原理是基於各種物質分子在薄膜中具有不同的擴散係數，因而造成輸送速率的不同，產生分離的效果。其特色是只要溶液滲透薄膜內的濃度有明顯差異時，就能達到分離的效果。對於處理沸點相近的物質時，滲透蒸發會比傳統的方法有更佳的成效，可用於分離各種有機水溶液，例如：醇類、酸類、芳香族碳氫化合物...等[1]。

而薄膜應用於滲透蒸發上一直無法擺脫選擇度和滲透通量的選擇，往往不易找到一膜材在兩者上都有令人滿意的結果。因此近些年來已有不少的研究學者在非對稱薄膜上致力研究，但仍然沒有太大的突破，直至有人提出複合式薄膜才再度引起廣泛的研究，1992 年 Masuoka[2] 等人以 Perfluoropropane 用電漿被覆法接之於 Polysulfone 薄膜可製備出對酒精和水混合液有高選擇度和高滲透通量的薄膜，之後有有許多學者在這方面也有較好的成果[3~4]。T. Yamaguchi[5]等人更將其運用於有機溶劑的回收，也有很好的效果。

二、 目標

本研究室於 87 會計年度已完成第一階段之具乙烯官能基含磷酯矽酮聚合物的合成。由 POCl_3 、HEMA 與矽醇反應可合成出具乙烯基之含磷酯矽氧聚合物；若使用不同分子量之矽醇，可得到懸掛不同比例官能基之含磷酯矽氧產物。進而將得到的產物以加成反應、縮合反應、或紫外光照射等方式交聯，可得一系列矽酮薄膜。

由於矽酮聚合物製成之薄膜機械強度通常不佳，無法直接運用於滲透蒸發實驗，所以通常以共聚合或複合之方式強化，本計劃取複合的方式來加強所合成出之矽酮薄膜強度，即將矽酮聚合物塗佈在機械強度較好的基材上，如 PVDF 或金屬氧化物等。此複合薄膜提供給執行“PVDF 薄膜之製備、改質及滲透蒸發程序”子計劃之研究群使用，測試其分離酒精與水之混合溶液的效果。

三、 理論背景及研究範圍

3.1 薄膜簡介

薄膜主要用於分離，因為相較於其他程序，利用薄膜分離擁有許多優點，如：不涉及相變化、省能源及低溫操作。以往膜分離所遭遇的兩個實際的問題：低傳送率及低選擇性。前者需以迴流 (recycle) 或多段程序 (multistage processing) 來達成分離效果，以致能源損耗量增加，而增加操作成本。近年來，隨著膜之使用量及重要性日益增加，膜之相關製造、程序等方面的知識及科技亦隨之提昇，如新的膜材，膜製造法，輸送現象，以及分離器之設計等，在在均顯示薄膜科技的發展已足可矯正此長期以來的問題。

分離薄膜之素材包括有機高分子薄膜及無機薄膜。有機高分子薄膜由於其選擇性頗佳，且易於製備，目前仍是薄膜分離市場之寵兒。無機薄膜主要包括陶瓷及金屬；後者屬於緻密型薄膜 (dense membrane)，大部分用在氣體分離上，但因其透過率低，故未被廣泛使用。至於陶瓷薄膜，屬於多孔質型，如氧化鋁、氧化矽、氧化鈦或其他複合物等，由於其品質均一，孔隙分佈狹窄之特性，頗引起注意，據估計全球陶瓷薄膜市場大約有千萬美元。其擁有較有機薄膜優越之性能，包括：熱、機械及結構之穩定性，對化學品及微生物之抵抗力強，且易於清洗、再生、使用壽命長。

3.1.1 薄膜之分離性能

所謂薄膜之分離性能是指透過係數（permeability）、選擇性（selectivity）及耐用性。後者關係薄膜之使用壽命，主要決定於薄膜之機械、結構強度，化學藥品與微生物之穩定性及熱性質。而透過係數之大小決定了流通量（flux），選擇性之大小則決定了分離效果；透過係數與選擇性常成反相變化，亦即高的透過係數，其選擇性常較差；選擇性良好，分離效果好者，其透過係數常較低，此兩者受膜材與透過物質之影響頗大。

分離膜之透過速率，與透過係數、膜透過面積與透過物之壓力差或濃度差成正比，而與膜厚成反比。透過係數可藉製膜技術或素材之選擇而提昇之，膜透過面積之增大，則與膜之幾何構造及填裝方式有關，例如多孔型集中空纖維型，其單位空間之膜面積為最高。至於膜之厚度，則是陶瓷薄膜製膜技術之一大突破，因為陶瓷本身之缺點為易脆，若無支撐載體（約數mm）之提供機械及結構強度，則光是分離層薄膜（約數 μm ），無法承受任何壓力，亦無實用價值，此與高分子薄膜完全不同。

3.2 PVDF 複合薄膜

本計劃使用電漿法將 PVDF 表面先活化，再接上具乙烯基之矽烷，利用其乙烯基與自行合成出之含磷酯矽酮聚合物反應，製成一系列複合薄膜。

3.2.1 電漿改質

一般氣體分子屬電中性之絕緣狀態，然而在強大的能量及電場中，可將其激發而產生電子、離子、自由基等，稱之為電漿狀態，電漿的活性及能量比起一般物質的氣態還高。利用電漿法可將膜材之表面活化(生成自由基)，以便高分子接枝於薄膜表面。電漿聚合薄膜的應用十分廣泛[6~8]，例如製作防蝕表面、親水表面、生醫膜材及用於各種分離程序之薄膜等，一般來說使用電漿改質薄膜具有以下的優點[9~10]：

1. 可生成一均勻無孔的超薄的膜覆蓋在基材的表面。
2. 對於基材附著良好，不會脫落。
3. 所形成的聚合物具有相當高的安定性。
4. 對基材而言僅對其表面加以改質，不會影響基材本身的性質及結構。

將電漿改質應用於滲透蒸發薄膜是相當新的技術，可以改變薄膜基材之親水性質，以提高滲透蒸發之效率[11]。除此之外利用此方法還可以製成複合式薄膜，PVDF 的良好機械性質可以用來做為基材加強矽酮薄膜的強度，結合聚矽氧烷與 PVDF 的性質，成為一新型態的薄膜。

3.2.2 電漿改質的原理

物質解離成陰陽荷電離子、原子、電子、自由基、分子的形態都稱為電漿(plasma)。大約在 1torr 以下，低壓輝光放電(glow discharge) 可有效激起帶有自由基及中性原子。而電場加速的對象主要是荷電離子及電子，但荷電子質量大，加速不易，故電子為其主要加速的對象，而被加速的電子會快速的衝撞其它的原子、分子，而生成更多的電子、離子、自由基，使氣體急速成為高度的電解離狀態。

氣體電漿中，電子、中性分子、原子及自由基之生命週期(life time)較長，而陰陽離子則由於靜電力的吸引，使得離子的生命週期較中子、中性分子、原子及自由基的生命週期短，故以電漿活化物質表面時，主要是藉由自由基等中性根活化物質表面。

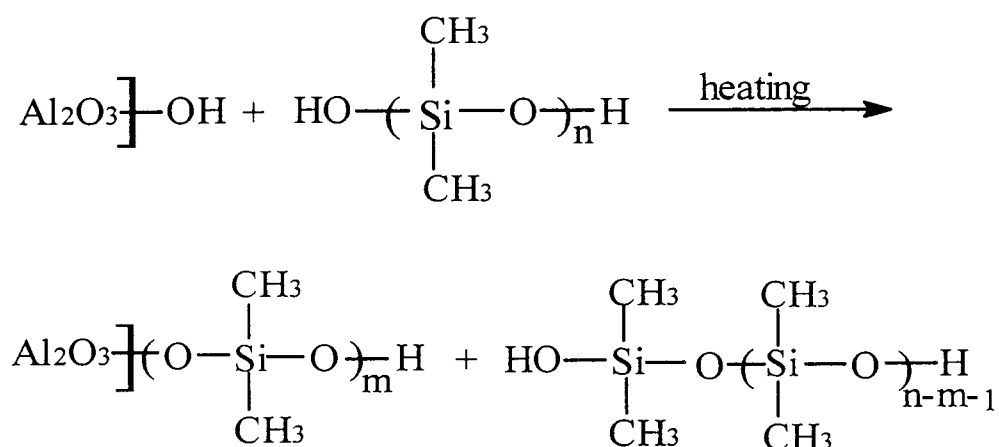
在電漿狀態，荷電粒子仍須遵守電中性的原則。由於電子濃度高，所以陰離子濃度遠低於陽離子濃度，故一般均不考慮陰離子的反應，主要反應乃是藉由陽離子及自由基來完成。

電漿處理是以非聚合性氣體產生電漿來處理基材表面，此方法廣泛應用於改進高分子基材表面之潤溼性。電漿處理會同時導致分子鏈斷裂、交聯和氧化作用，處理過後的高分子材料極易在基材表面生成含氧或氮之極性官能基，而且電漿聚合(plasma polymerization)中單體本身不一定需具有不飽和鍵或其它反應性官能基，且對基材物質具有良好的附著性，處理過程中不影響基材之整體性質，因此在高分子複合

材料的製作上成為甚受矚目的新趨勢。

3.3 與金屬氧化物複合

除了與有機聚合物作複合材料外，還可以與無機薄膜結合，形成複合式薄膜，例如矽酮與金屬氧化物(Al_2O_3)複合式薄膜，利用氧化鋁表面殘存的 $-\text{OH}$ 基，與聚矽氧烷末端之 $-\text{OH}$ 基縮合接上形成一機械性質良好之矽酮氧化鋁複合薄膜，其反應機構如下所示[12~15]：



利用多孔性氧化鋁薄膜的孔洞特性，將氧化鋁薄膜浸在矽氧烷中孔洞滲入氧化鋁繼而與之產生化學鍵結，形成一結構良好的複合式薄膜如圖 3.1 所示[12, 16~17]：

同，以不同比例溶入薄膜表層，而使薄膜成為膨潤狀態；接著各成分在膨潤層中進行擴散，因分子大小及成分間之交互作用影響，各成分將以不同速率前進；最後，產物分子在薄膜內氣化、脫附離開薄膜。而一般滲透蒸發的裝置如圖 3.3 所示，原料溶液由進料端(上游)進入操作單元，透過具備選擇性之薄膜後以氣體形式由滲透端 (下游)離開，再經過冷凝後成為液體或固體之滲透產物(permeate)，而另一部份未進入薄膜之溶液則成為所謂殘餘產物(retentate)，操作時下游處必需保持在低壓狀態，其壓力必需小於進料之飽和蒸氣壓，通常可由抽真空或使用攜帶氣體(carrier gas)等方式來達成。

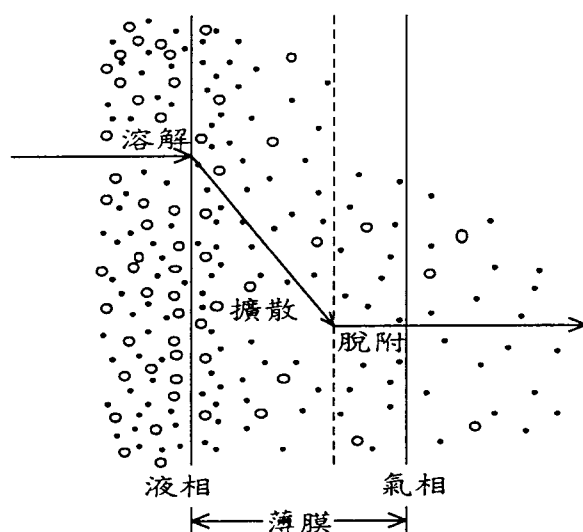


圖 3.2 滲透蒸發輸送機構示意圖。其中 •、○ 為欲分離之分子。

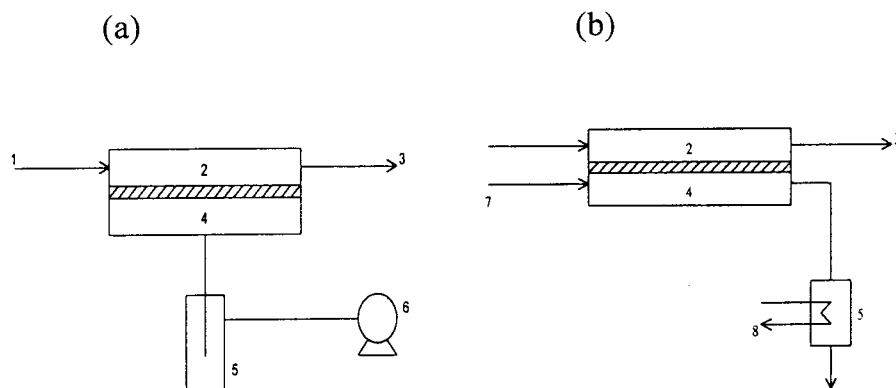


圖 3.3 滲透蒸發裝置示意圖。1：進料、2：滲透端、3：殘餘產物、4：滲透端、5：冷凝器、6：真空幫浦、7：運送氣體。

滲透蒸發之成效通常以滲透通量 (J)、選擇性 (α) 與滲透蒸發分離係數 (PSI) 作為指標；這三個參數都是越大越好，可是前二者之間有某一程度的反比趨勢存在，通常當一個值增大另一個反之，因此還是以滲透蒸發分離係數為最終的判斷，當滲透蒸發分離係數值越大時為此薄膜越好越符合經濟成本。

滲透通量 (J) 【 $\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$ 】：

$$J = W / (A * t)$$

其中 W 為滲透端所收集到的溶液重 (kg)， A 為膜材與進料混合液的接觸面積 (m^2)， t 為收集的時間 (hr)。

選擇係數 (α)：

$$\alpha_{\text{酒精}} = (y_{\text{酒精}} / y_{\text{水}}) / (X_{\text{酒精}} / X_{\text{水}})$$

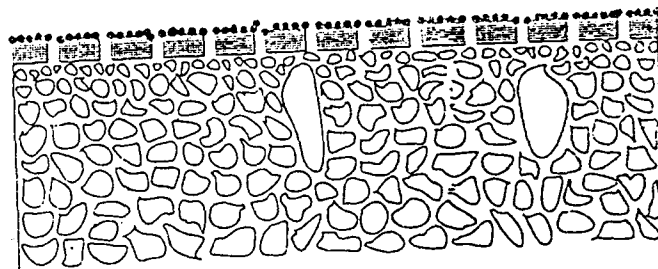
x 為進料端的重量百分比，y 為出料端的重量百分比。

滲透蒸發分離係數 (PSI) 【kg/m²hr】：

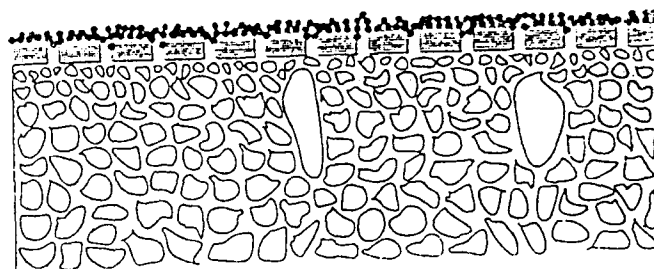
$$PSI = J * \alpha * 1000$$

一般說來 PSI 值是越大越好，可是整體說來最好還是要在選擇係數大於 2.5 以上較有意義，因如一多孔型薄膜其選擇係數為 1，可是其通量可以大至 20 kg/m²hr 以上，如此一來 PSI 值為 20000 kg/m²hr 但實際卻沒有其效果。

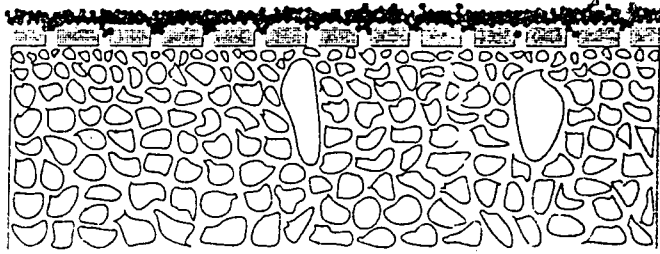
(A)



(B)



(C)



(D)

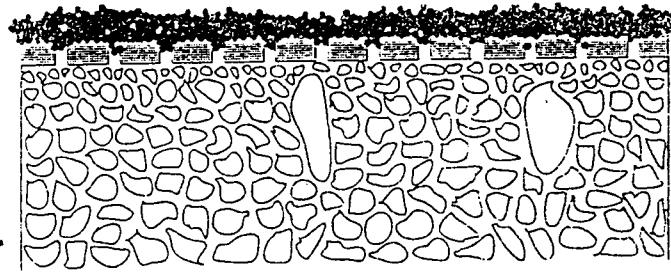


圖 3.4 為薄膜經接枝改質之示指圖，(A)、(B)、(C)、(D) 分別從接枝量少至多。

接枝之示意圖、接枝量和滲透通量、接枝量和選擇係數的關係圖，分別如圖 3.4、圖 3.5 (A)、圖 3.5 (B) 所示。在圖 3.4 (A) 是表示接枝量還很低的狀態，只有少數的接枝物檔住基材的孔洞，其在滲透蒸發上的表現分別可視為圖 3.5 (A)、(B) 中的 A 區，通量已開始下降，但選擇度卻沒有提升；在圖 3.4 (B) 是表示接枝物剛好將基材的孔洞填滿，其在滲透蒸發上的表現分別可視為圖 3.5 (A)、(B) 中的 B 區，選擇度大大的提升；在圖 3.4 (C) 是表示接枝物將基材完全的覆蓋，其在滲透蒸發上的表現分別可視為圖 3.5 (A)、(B) 中的 C 區，其選擇度將更好，但相對的其滲透通量也因此而有明顯的下降；在圖 3.4 (D) 是使接枝層接的更加厚，其在滲透蒸發上的表現分別可視為圖 3.5 (A)、(B) 中的 D 區，因主要的分離層在 C 區已形成，而如今再增加接枝的厚度將使得滲透通量大大降低，選擇度卻沒有明顯的提升，而使得整體的效益降低。

隨著接枝量的上升選擇係數和滲透通量成一反走勢，所以當接枝量達某一定值後選擇係數在往上提升有限，但隨接枝層的提高反而使得滲透通量降低，破壞了整體的率效，因此我們可以導入一判斷薄膜整體效率的參數，滲透蒸發分離係數 (PSI)，當其值越大時為此薄膜越好越符合經濟成本。

基於節省能源及設備簡單的優點，利用薄膜來做滲透蒸發，在分離共沸物，熱敏感混合物和沸點相近溶液方面廣泛的被研究應用，尤其針對醇類水溶液及有機廢水的分離方面，各類有關新薄膜材質的開發及改質方法都不斷在研究中。

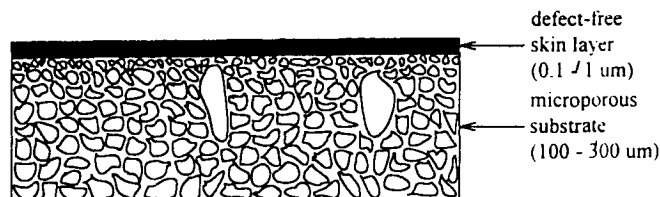
太低，而無法應付過大的處理量。

b. 其他有機水溶液[26~29]

Lee[30]以 PDMS 薄膜分離二氧己環與水，其薄膜是 PDMS-co-Siloxane 製成。 Nguyen[31]探討氯仿、二氯甲烷、溴乙烷、丙酮和乙醇溶液其之間的分離效果。

3.4.3 薄膜結構的影響

用於滲透蒸發之薄膜通常為非對稱性結構 (asymmetric structure)；其上表面為很薄的緻密皮層，皮層以下則由多孔結構組成。薄膜之選擇性大部分取決於皮層之性質，多孔層則作為支撐物，其孔隙多半互相連通以使阻力降低。非對稱型薄膜可用相逆轉法來製備，此方法主要將高分子溶液與非溶劑接觸，而引發相分離來形成薄膜，其結構乃屬一次成形。工業上則廣泛使用複合薄膜，此類型薄膜是在微孔型薄膜上沈積一或多層具選擇性之緻密層；其方法主要有浸漬—塗佈(dip-coating)、電漿聚合(plasma polymerization) [32~35]、介面聚合(interfacial polymerization)等。緻密層與多孔層通常為不同材質，其典型之結構示於圖 3.4。



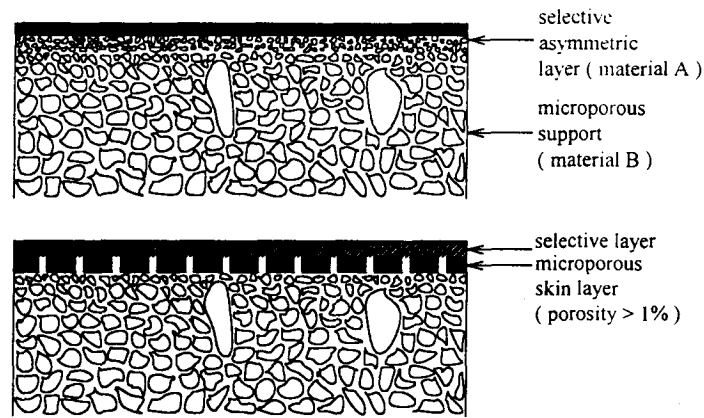


圖 3.6 複合薄膜之結構示意圖。

3.4.4 滲透蒸發的一般性質[23]

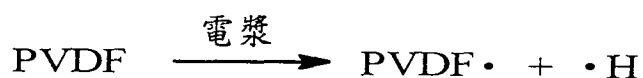
1. 壓力的影響：下游壓力會影響滲透通量，即壓力愈小、滲透通量愈大。
2. 濃度的影響：進料濃度增加，滲透通量會增加，而其分離效果會下降。
3. 極性的影響：薄膜極性增加，滲透通量會增加。
4. 厚度的影響：薄膜厚度增加，滲透通量減少，但分離效果會提高。

3.5 PVDF 薄膜方面

在 PVDF 複合方面，選用一些含乙烯基之矽烷來當接合劑(如: Vinyl-methyl dichlorosilane 、 Tris-vinyldimethylsiloxymethylsilane 、

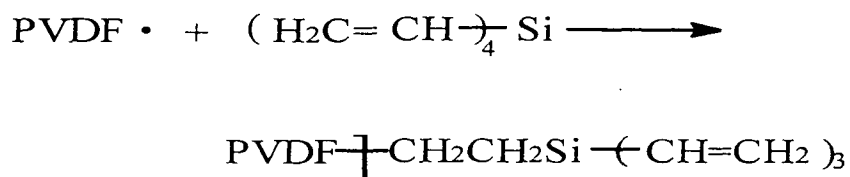
Tetraallyloxy-silan、3-Methacryloxypropyltris-vinyldimethylsiloxysilane、Allyltrichloro-silane、1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Trivinylcyclotrisilazane、Tetravinylsilane、2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-Tetravinylcyclotetrasiloxane) 使之先與活化後的 PVDF 反應後，再和矽酮聚合物反應，其反應機構如下：

1. 先用電漿法將 PVDF 表面活化：

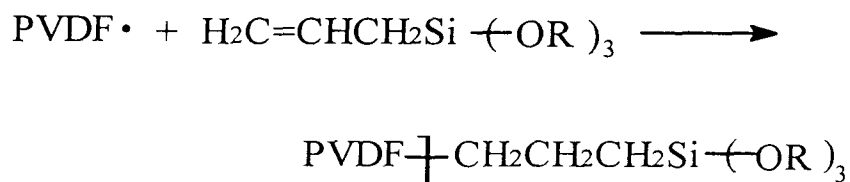


2. 再接上接合劑，分成加成型與縮合型兩種：

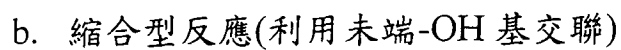
a. 加成型



b. 縮合型

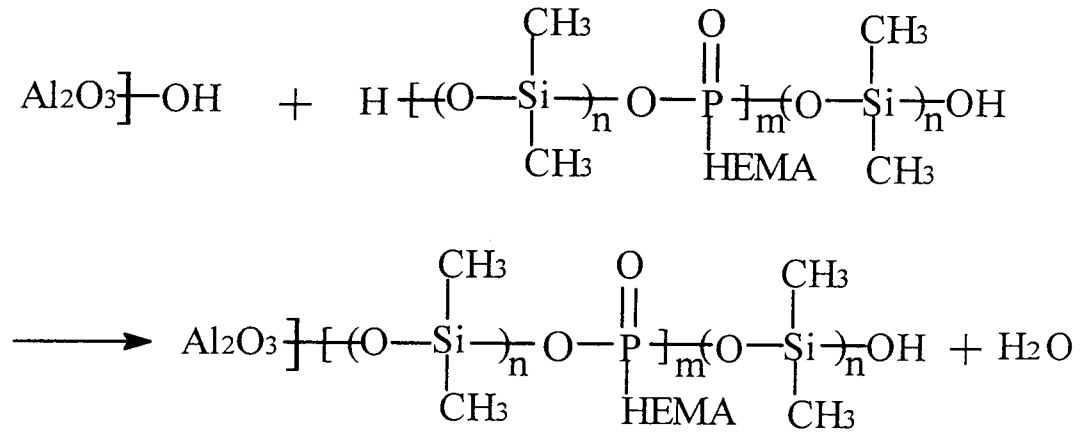


a. 加成型反應(利用自由基交聯)



3.6 氧化鋁複合薄膜

在氧化鋁複合方面是利用氧化鋁表面之一OH 基與矽酮聚合物縮合反應產生化學鍵結，形成機械性質良好之複合薄膜，其反應機構如下：



四、 研究內容

4.1 實驗藥品

1. 甲基吡咯啉酮 (1-methy-2-pyrrolidinine, 簡稱 NMP): ACROS, 99%, 分子量 99.13, 沸點 80-81°C。
2. 聚偏二氟乙烯(Poly(vinylidene flouride), 簡稱 PVDF): AUSIMONT USA. INC, HYLAR 5000HP 型。
3. 異丙醇 (Isopropanoal, 簡稱 IPA): ACROS, 99% 工業級, 分子量 60.1, 沸點 82.4。
4. 四甲基四乙烯基環四矽氧烷 (2, 4, 6, 8-Tetramethyl-2, 4, 6, 8-Tetravinylcyclotetrasiloxane, 簡稱 V_4): Lancaster, 97%, 試藥級, 分子量 344.67。
5. 硝酸 (Nitric acid): ACROS, 65%, 分子量 63.01, 沸點 122°C。
6. 甲苯 (toulene): TEDIA, 99.96%, 分子量 92.14, 沸點 111°C。
7. 正己烷 (Hexane): ACROS, 95%, 工業級, 分子量 86.18, 沸點 69°C。

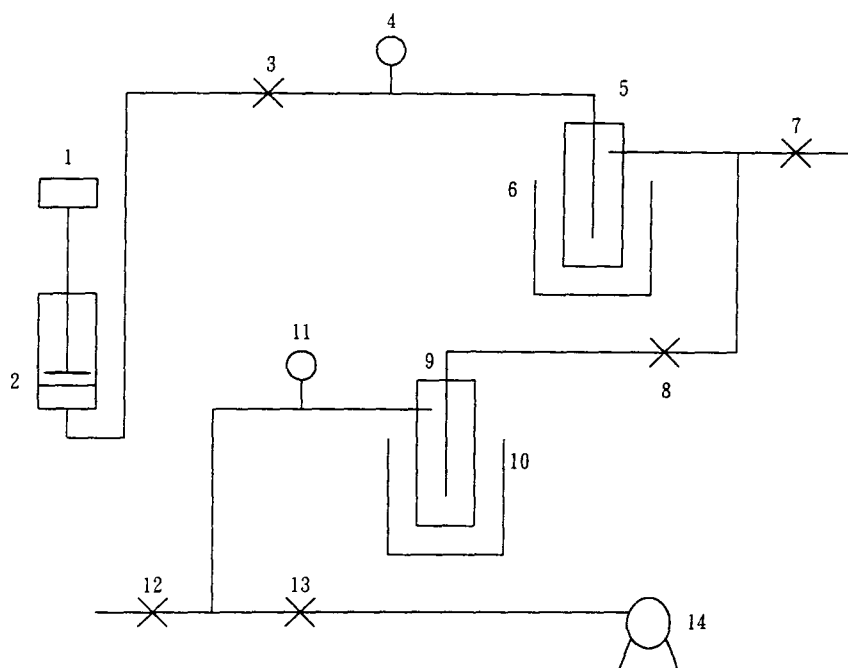
8. 異丙烷氧化鋁 (Alumina Isopropoxide) : ACROS, 98+% , 分子量 204.45, 熔點 128–133°C。
9. 過氧化苯甲醯基 (Benzoyl Peroxide) : ACROS, 75% , 分子量 242.23。
10. 氧氯化磷 (phosphorous oxychloride) : Junsei Chemical, 分子量 153.3, 沸點 106°C。
11. 甲基丙烯酸-2-羥基乙基酯 (2-Hydroxyethyl Methacrylate, 簡稱 HEMA) : Junsei Chemical, 試藥級, 分子量 130.14, 沸點 67°C。
12. 聚矽氧烷雙醇 (α, ω -Polydimethylsiloxanediol, 簡稱 silanol) : 應昌化學股份有限公司提供, 工業級, 包含 62M 與 48V, 分子量為 6300 與 600。
13. 三乙基胺 (Triethylamine, 簡稱 TEA) : ACROS, 試藥級, 分子量 101.19, 沸點 89°C。
14. 乙醇 (Ethyl Alcohol) : 島久株式會社, 益和化學有限公司代理, 99.5% (工業級)。
15. 甲苯 (Toulene) : Tedia Company, 分子量 92.14, 沸點 110.6°C。

16. 光起始劑：恆橋產業股份有限公司提供，分子量 164，沸點 105~115 (3~5torr)。
17. 乙醚 (Diethyl Ether)：Riedel-dehaen，工業級，分子量 74.12，沸點 34~35°C。
18. 四乙氧基矽烷 (Tetraethyl Orthosilicate，簡稱 TEOS)：Janssen，98 %，分子量 208.33，沸點 168°C。
19. 八甲基環四矽氧烷 (Octamethylcyclotetrasiloxane，簡稱 D₄)：Petrarch Systems Silanes & Silicones，分子量=296.61，沸點 175-176°C。

4.2 實驗儀器

1. 折射儀：Bellingham Stanley Ltd.，60/ED。
2. 氣體層析儀：Varian，GC3800。
3. 電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)：HITACHI S-800。
4. 傅式紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer，FTIR)：Nicolet (USA)，型號：MAGNA-IR™ 550。
5. 紫外光曝光機：台灣至勝公司 UVC101 型，瓦數 1KW，波長 225~425nm。

6. 滲透蒸發裝置：如下圖所示：



1：攪拌器，2：進料容器及薄膜模組，4、11：壓力指示計，
3、7、8、12、13：開關閥，5、9：冷凝器，6、10：液態氮
筒，12：真空幫浦。

4.3 實驗步驟

4.3.1 具乙烯官能基含磷酯矽酮聚合物之合成

本研究以較易取得之 POCl_3 (Phosphorus Oxychloride)、HEMA (2-Hydroxyethyl Methacrylate) 及 α, ω -聚二甲基矽氧烷二醇 (α, ω -Polydimethyl-siloxandiol) 來合成含磷酯矽氧烷聚合物。實驗反應裝置如圖 4.1 所示：。其實驗步驟如下：

- (1) 除氧氯化磷(POCl_3)外，其餘藥品需先除水。(乙醚：加金屬鈉蒸餾；HEMA：加硫酸鎂再過濾；Silanol：加硫酸鎂再過濾；TEA：直接蒸餾)。反應器密閉後，通氮氣十分鐘，保持反應器壓力略大於大氣壓力。
- (2) 取 POCl_3 0.02 mole, 加入約 200 ml 乙醚，再加入反應瓶中。冰浴保持反應器在 0°C 中攪拌；取 0.02 莫耳 HEMA 及 TEA 溶於 100ml 乙醚中，慢慢滴入反應器中，於三小時內滴完。
- (3) 水浴溫度慢慢回升至室溫，繼續反應至 24 小時。
- (4) 反應器再置於冰浴中，取 0.02 莫耳 α, β -聚二甲基矽氧二醇及 0.04 莫耳 TEA 溶於 100 ml 乙醚，緩慢滴入反應器中，於三小時內滴完。
- (5) 冰浴溫度慢慢回升至室溫，繼續反應至 24 小時。
- (6) 純化：萃取，洗去鹽類，使用 NaCl 之飽合水溶液萃取成中性。蒸餾濃縮(除去乙醚和較低的分子量物質)，得到產物。

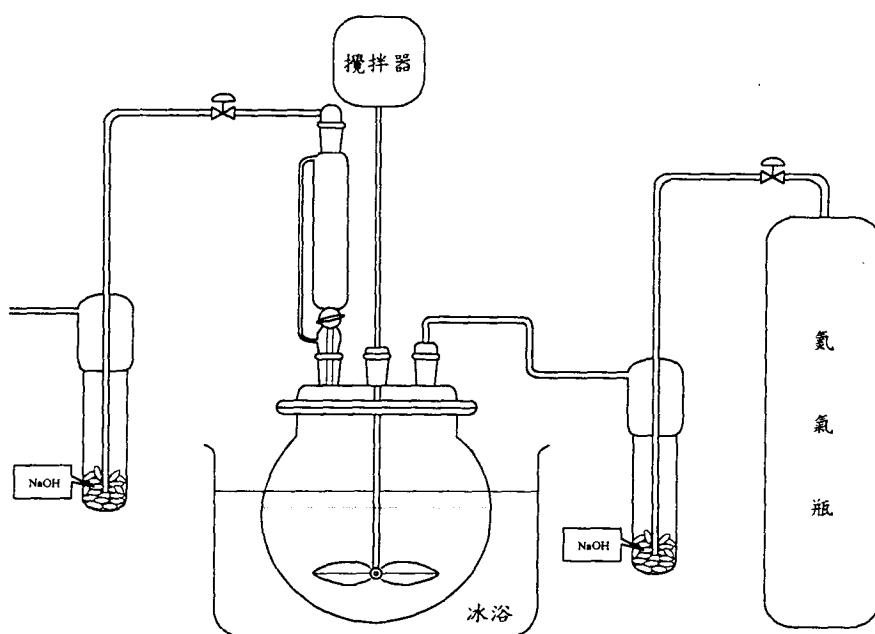


圖 4.1 具乙烯官能基含磷酯矽酮聚合物之合成之儀器裝置圖。

4.3.2 帶乙烯基之聚二甲基矽氧烷（簡稱 Vi-PDMS）之合成

- (1) 將減壓蒸餾過之八甲基環四矽氧烷(D_4) 170g(0.58mol)及四甲四乙烯基環四矽氧烷(V_4) 30g(0.04mol)置入反應器中充份混合後，加熱至 90°C ，攪拌 30 分鐘。隨後加入四甲基氫氧化銨(起始劑)0.02g，攪拌 2~4 個小時(反應物隨時間其粘度越來越高，因此大約在攪拌器攪不動後即可停止攪拌)。
- (2) 將溫度提昇至 160°C 後，抽真空 60 分鐘，主要是將未反應之 D_4 、 V_4 及分解後之起始劑抽出，其產物可利用 GPC、NMR 及 FTIR 分析，得到之產物為帶乙烯基的聚二甲基矽氧烷(Vi-PDMS)。

實驗反應裝置如下所示：

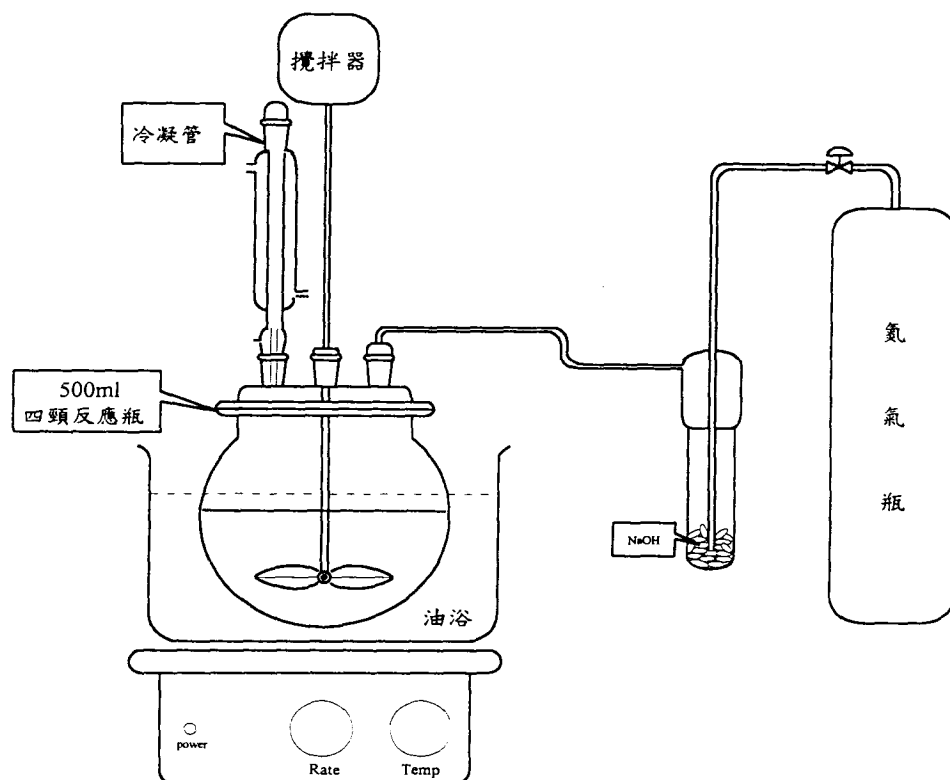


圖 4.2 帶乙烯基之聚二甲基矽氧烷之合成之儀器裝置圖。

4.3.3 PVDF 複合薄膜之製備

I. PVDF 薄膜製備，實驗步驟如下：

- (1) 配製 PVDF 與 NMP 之製膜溶液（重量比為 1：4）置於一有蓋之玻璃瓶，在 70°C 下使其均勻混合直到充分溶解。
- (2) 取出玻璃瓶在室溫下靜置一段時間以使氣泡消失。此時溶液顏色

轉為淺褐色。

- (3) 取適量製膜液倒在玻璃片上，以刮膜刀將此溶液均勻塗佈在玻璃片上，再將玻璃片迅速、平順浸入水槽（PVDF 之 nonsolvent）中。
- (4) 由於質傳的原理，塗佈在玻璃片上液會形成一薄膜並自動脫離玻璃表面。將薄膜放入 IPA 中以萃取出多餘之水分，約 24 小時。
- (5) 薄膜再以 70°C 烘乾，即得一 PVDF 薄膜。

II. PVDF 接枝反應：

本步驟分為 (a) 已活化之薄膜浸入單體 (V_4) 溶液反應、(b) 直接通單體 (V_4 或 D_4) 蒸氣反應與 (c) 直接通單體 (V_4) 兩面接枝三種，其步驟如下：

(a) 已活化之薄膜浸入單體 (V_4) 溶液反應：

- (1) 將 PVDF 薄膜置於電漿室中。抽真空至 1×10^{-4} torr，再注入 Ar 氣至 0.4 torr。
- (2) 進行電漿活化 PVDF 薄膜表面兩分鐘。
- (3) 將表面活化之薄膜浸入 V_4 與甲苯混合溶液 (7:3)，以迴流方式

在 110°C 下進行接枝反應 24 小時。

(4) 反應結束後，以甲苯清洗除去薄膜表面之未反應物，乾燥備用。

(b) 直接通單體 (V_4 或 D_4) 蒸氣反應：

(1) 將 PVDF 薄膜置於電漿室中。抽真空至 1×10^{-4} torr，再注入 Ar 氣至 0.4 torr。

(2) 通入單體，流量為 50ccm，以電漿進行複合反應兩分鐘。

(3) 反應結束後，以甲苯清洗除去薄膜表面之未反應物，乾燥備用。

(c) 直接通單體蒸氣 (V_4) 兩面接枝反應：

(1) 將 PVDF 薄膜置於電漿室中。抽真空至 1×10^{-4} torr，再注入 Ar 氣至 0.4 torr。

(2) 通入單體，流量為 50ccm，以電漿進行接枝反應兩分鐘。

(3) 重複步驟 (2)，但以另一面進行電漿接枝反應兩分鐘

(4) 反應結束後，以甲苯清洗除去薄膜表面之未反應物，乾燥備用。

III. 與含磷酯矽酮樹脂進行複合反應：

- (1) 取一已接枝之 PVDF 膜，將表面處理乾淨。
- (2) 再取適量之起始劑與含磷酯矽酮樹脂均勻混合後，以刮刀塗佈在膜上，利用接枝後的 PVDF 膜表面上的乙烯基和含磷酯矽酮樹脂的乙烯基經由 UV 光照射 15 秒後得一 PVDF 複合薄膜。
- (3) 將所得之 PVDF 複合薄膜以甲苯清洗並乾燥以備做滲透蒸發實驗。

IV. 與帶乙烯基之聚二甲基矽氧烷進行複合反應：

- (1) 取一已接枝之 PVDF 膜，將表面處理乾淨。
- (2) 再取適量之起始劑與帶乙烯基之聚二甲基矽氧烷均勻混合後，以刮刀塗佈在膜上，利用接枝後的 PVDF 膜表面上的乙烯基和帶乙烯基之聚二甲基矽氧烷的乙烯基經由 UV 光照射 15 秒後得一 PVDF 複合薄膜。
- (3) 將所得之 PVDF 複合薄膜以甲苯清洗並乾燥以備做滲透蒸發實驗。

4.3.4 金屬氧化物複合薄膜製備

I. 製備金屬氧化物薄膜的實驗步驟如下：

- (1) 加熱適量純化水至所需溫度，在磁石加熱攪拌器下繼續加熱，攪拌。
- (2) 加入適量之異丙烷氧化鋁或四乙氧基矽烷與 50.5ml 異丙醇或乙醇，劇烈攪拌，以使水解沉澱物顆粒均勻、細小。
- (3) 一小時後，補充少量水以使總體積為 150 ml。
- (4) 加入適量之 1.6 N 硝酸，此時溶液由懸濁漸漸轉為透明澄清。
- (5) 將溶液移入三頸反應瓶，一頸塞住，一頸插上溫度計，另一頸裝置迴流冷凝器，但仍在磁石加熱攪拌器上繼續加熱、攪拌。
- (6) 約經 1 小時後，塞住插有溫度計之瓶口，開始進行迴流。
- (7) 迴流完畢，回復至室溫後，取適量製好之凝膠倒入培養皿中。乾燥後，可得一透明薄膜。此薄膜再經鍛燒，即可得一金屬氧化物薄膜。

II. 含磷酯矽酮樹脂與金屬氧化物薄膜複合的實驗步驟如下：

- (1) 取一片氧化鋁薄膜將表面清洗乾淨。
- (2) 將薄膜浸入含磷酯矽酮樹脂中。並置於 180°C 之真空烘箱反應 2

小時，使氧化物之-OH 基與含磷酯矽酮樹脂之-OH 基進行縮合反應而形成氧化鋁複合薄膜。

4.3.5 滲透蒸發

- (1) 將直徑 4 cm 大小的薄膜裝置於進料容器的底部，在至於 25°C 的真空烘箱中抽真空約 30 分鐘，使薄膜完全乾燥。
- (2) 將欲分離之酒精/水溶液倒入進料容器中，靜置八小時使薄膜完全膨潤。
- (3) 將滲透蒸發系統抽真空至 0.1torr 以下 60 分鐘，使整系統達到一穩定狀態。再將進料容器與系統連接，打開進料閥及攪拌器。
- (4) 大約經過 60 分鐘系統穩定後，在冷凝器中倒入液態氮開始收集並計時。
- (5) 經過兩小時之後將液態氮移開，並讓系統回復至一大氣壓，取出收集器之溶液測量重量及濃度。

五、 技術成果及效益說明

5.1 PVDF 複合薄膜

本研究取用 PVDF 薄膜作為一支撐體，但其結構與製備的過程有關，如：製膜方式、製膜液的組成、沉澱槽中 solvent 與 nonsolvent 的比例、刮刀的型號（膜的厚度由型號決定）與玻璃板表面是否光滑.... 等等。這些因素都會對薄膜的結構有決定性的影響。其中製膜方式又分濕式法與乾式法，乾式法是以刮膜刀將製膜液均勻塗佈在玻璃片上，但在真空下加溫讓製膜液自動脫離玻璃片表面而成膜，不用再經過沉澱槽沉澱。然而文獻上提到以乾式法製膜所得到的薄膜為緻密薄膜，在分離較低濃度的酒精時，對酒精有相當好的選擇性，但若酒精濃度達 70% 時，不僅通量小且分離效果也較差。為得到通量較大的薄膜，本實驗採取濕式法製膜。

本計劃是利用電漿改質法將矽烷接枝到 PVDF 薄膜上，在考慮成本的前提下以 V_4 與 D_4 來進行接枝，在改質後之 PVDF 膜上塗佈樹脂，再以 UV 光使具乙烯官能基含磷酯矽酮聚合物在已接枝之 PVDF 薄膜表面上反應並交聯成一緻密薄層。因用於滲透蒸發之薄膜通常為非對稱性結構 (asymmetric structure)，其上表面為很薄的緻密皮層，皮層以下則由多孔結構組成。薄膜之選擇性大部分取決於皮層之性質，多孔層則作為支撐物；但若有單體接枝在皮層上，薄膜之選擇性就取決於皮層上之接枝物，為比較不同接枝皮層對滲透蒸發分離的效果，

本實驗室製備了八種薄膜：

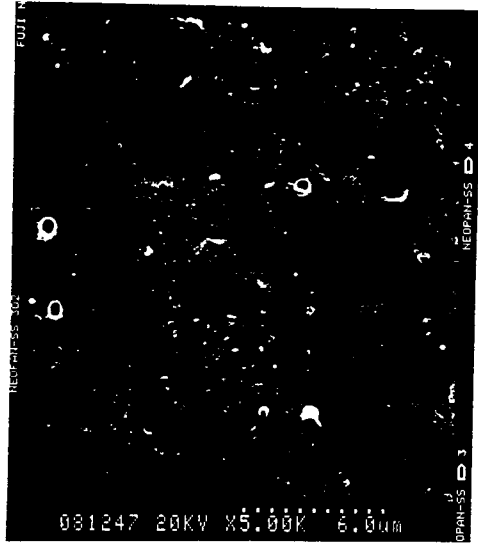
- A. PVDF (未接枝)
- B. PVDF-g-V₄ (實驗步驟 4.3.3.II.a)
- C. PVDF-g-V₄ (實驗步驟 4.3.3.II.b)
- D. PVDF-g-D₄ (實驗步驟 4.3.3.II.b)
- E. V₄-g-PVDF-g-V₄ (實驗步驟 4.3.3.II.c)
- F. PVDF-g-V₄-含磷酯矽酮聚合物 (實驗步驟 4.3.3.III)
- G. PVDF-g-D₄-含磷酯矽酮聚合物 (實驗步驟 4.3.3.III)
- H. PVDF-g-V₄-Vi-PDMS (實驗步驟 4.3.3.IV)

以下將分別以這八種薄膜來對不同濃度的酒精/水溶液的滲透蒸發分離實驗作探討，更進一步的比較各種薄膜的分離特性與效果。

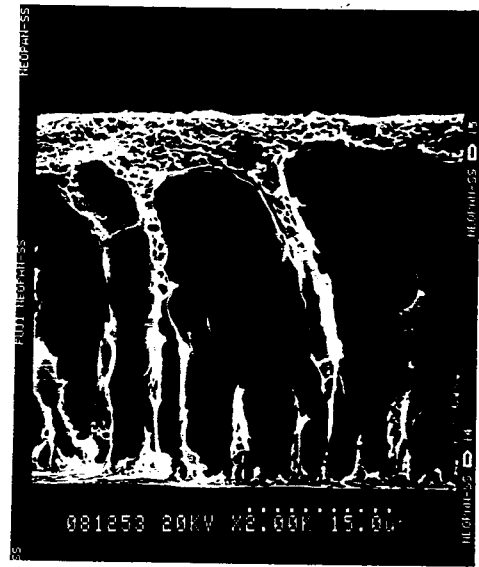
5.1.1 PVDF 薄膜 (A 膜)

未接枝之 PVDF 薄膜是以 20 wt% PVDF 溶於 80 wt% NMP，沉澱槽為純水所製，圖 5.1 為其掃描式電子顯微鏡圖。由圖上可看出其為一非對稱型薄膜，皮層為疏鬆層且含有少量的微孔。由圖 5.2 及 5.3 可得知未接枝之 PVDF 薄膜只有大通量（約 4kg/m²hr）且幾乎無選擇度的特性。表 5.1 為未接枝之 PVDF 薄膜用於酒精與水的分離情形。

(A)



(C)



(B)

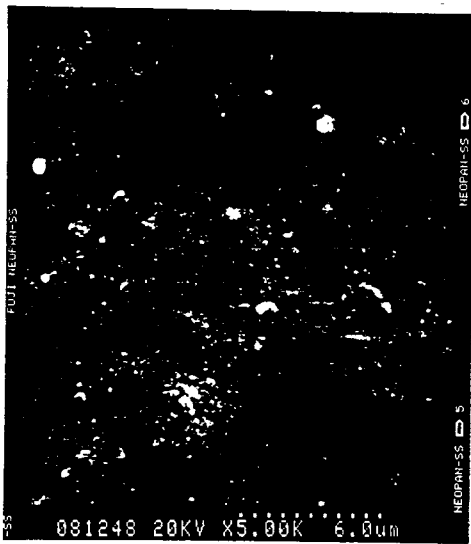


圖 5.1 未接枝之 PVDF 掃描式電子顯微鏡圖 (A): 上表面, (B): 下表面, (C): 截面

表 5.1 室溫下未接枝之 PVDF 薄膜酒精與水的分離情形

進料酒精濃度 (wt %)	出料酒精濃度 (wt %)	滲透通量 (kg/m ² hr)	酒精之選擇係數
10	9.0	4	0.890
30	28.0	3.8	0.907
50	46.0	3.78	0.852
70	67.5	3.9	0.890
90	87.0	3.85	0.744

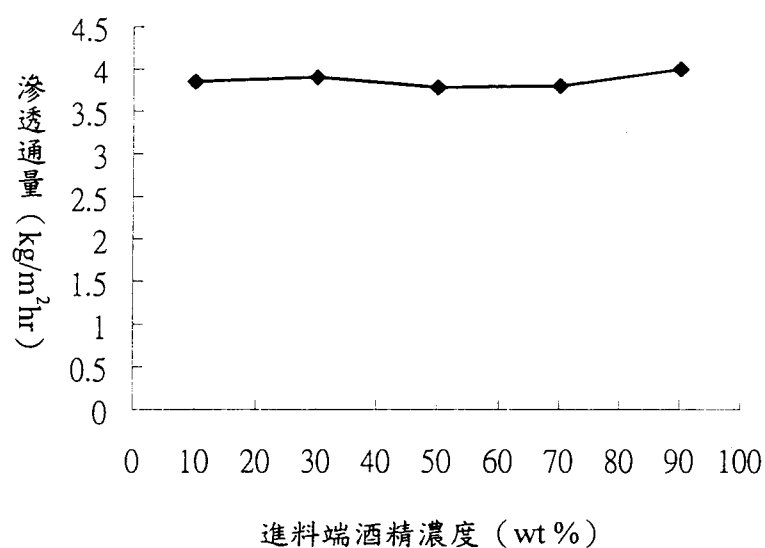


圖 5.2 未接枝之 PVDF 薄膜，進料濃度與滲透通量之關係

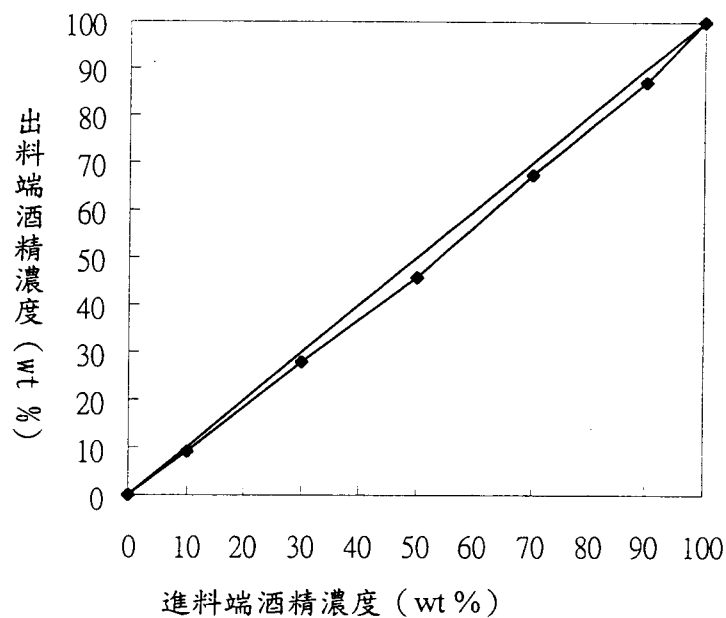


圖 5.3 未接枝之 PVDF 薄膜，進料濃度與出料濃度之關係

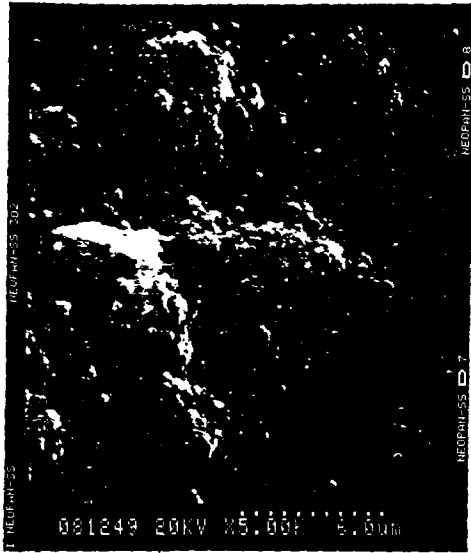
5.1.2 PVDF-g-V₄ (膜 B)

表 5.2 是薄膜 B 用於滲透蒸發的分離情形實驗時，酒精與水的分離情形。

表 5.2 以迴流方式接枝 PVDF 膜在室溫下的滲透蒸發分離情形

進料酒精濃度 (wt %)	出料酒精濃度 (wt %)	滲透通量 (kg/m ² hr)	酒精之選擇係數
10	9.0	1.39	0.890
30	24.0	0.56	0.737
50	42.0	0.37	0.724
70	75.0	0.51	1.286
90	92.0	0.82	1.278

(A)



(C)



(B)



圖 5.5 以迴流方式接枝 PVDF 薄膜的掃描式電子顯微鏡圖 (A): 上表面, (B): 下表面, (C): 截面

由 FTIR (圖 5.4) 及電子顯微鏡的照片 (圖 5.5) 顯示 V_4 的確接枝到 PVDF 表面。

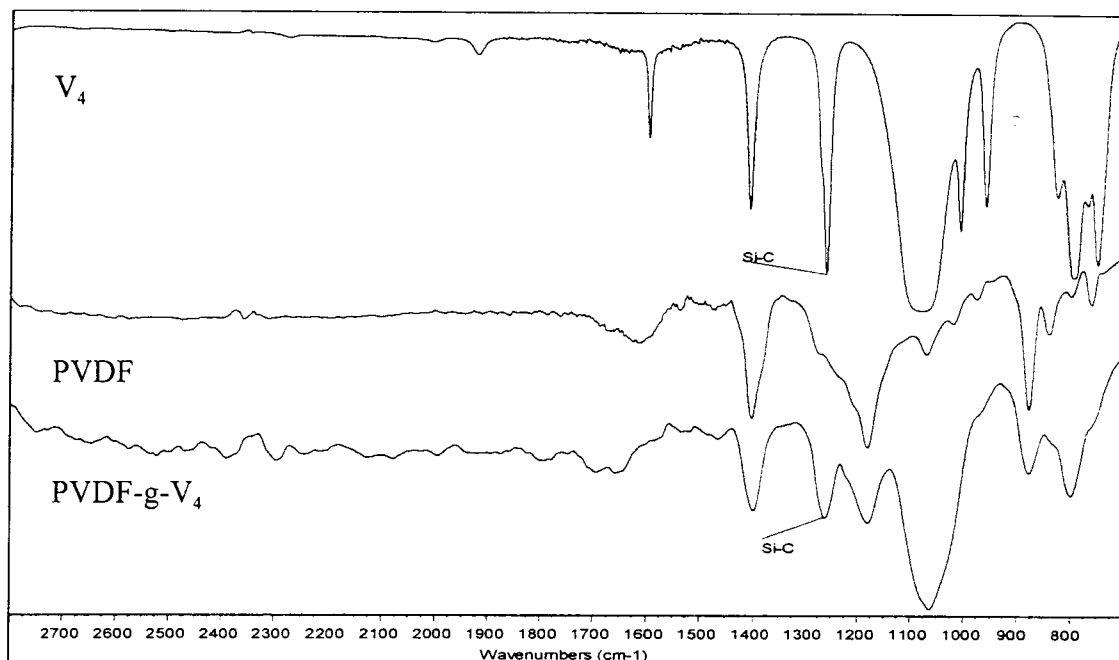


圖 5.4 以迴流方式接枝 PVDF 膜表面之 FT-IR 圖譜

由表 5.2 可得知 PVDF 在經接枝後，滲透通量明顯降低，選擇度雖未明顯提高，但也提供了一個 PVDF 確實接上 V_4 的間接證據。由圖 5.6 與圖 5.7 發現當酒精濃度較低時（約在 60 wt% 以下）以迴流方式接枝的 PVDF 薄膜對水有較高的滲透通量與選擇度，原因為低濃度酒精溶液未能完全膨潤薄膜，薄膜的孔隙度很小，分子較小的水比較容易通過，所以在進料酒精濃度 60 wt% 以下時所分離出來的是酒精濃度較進料端低的產物，而滲透通量則隨著水的濃度下降而降低。當酒精濃度超過 60 wt% 以上時，高濃度的酒精溶液較能完全膨潤薄膜，此時薄膜的孔洞因膨潤而變大，分子較大的酒精亦容易通過薄膜，且矽烷薄膜

是比較親酒精的，酒精分子比水分子容易吸附在薄膜表面，在薄膜內的擴散速率也比水分子大，因此在酒精濃度 60 wt% 以上時所分離出來的酒精濃度是較進料端高的產物，而滲透通量則隨酒精濃度增加而升高。因此 PVDF 薄膜在經接枝後，表現出接枝層的分離特性：滲透通量降低而選擇度提高

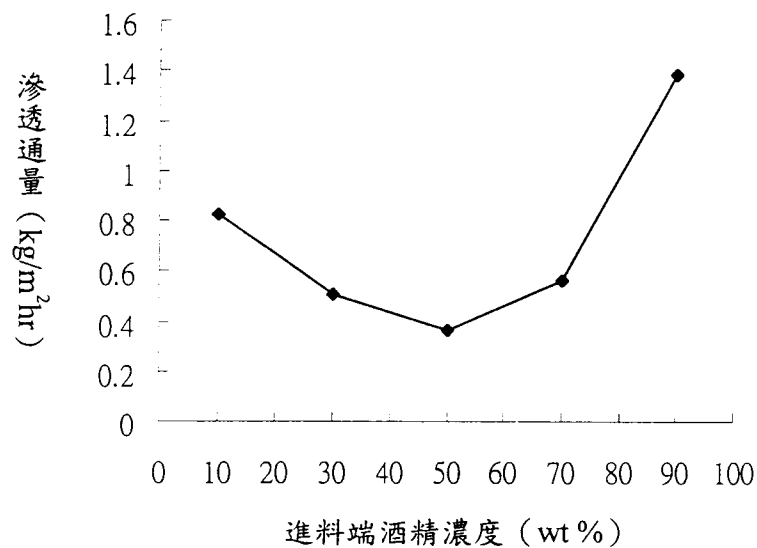


圖 5.6 以迴流方式接枝 PVDF 薄膜，進料濃度與滲透通量之關係。

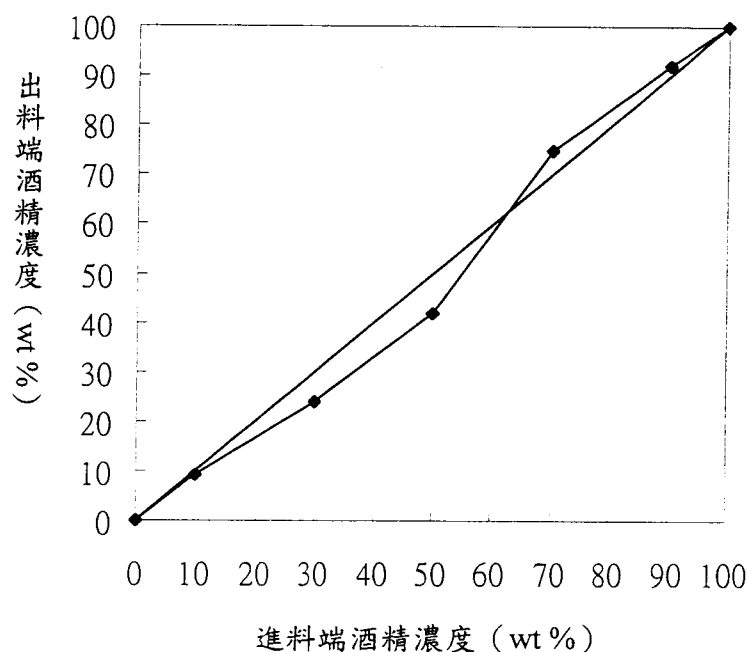


圖 5.7 在室溫下以迴流方式接枝 PVDF 薄膜，進料濃度與之出料濃度之關係。

5.1.3 PVDF-g- V_4 (膜 C)

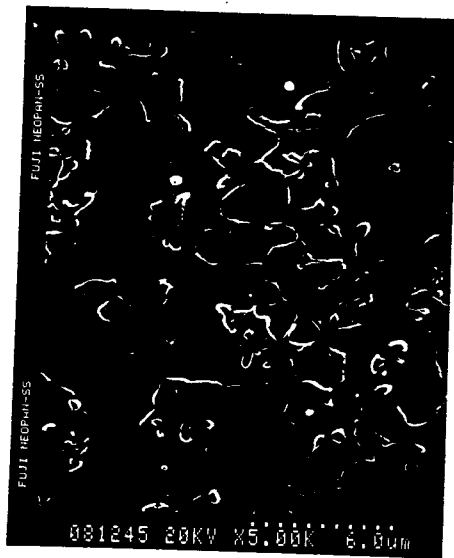
表 5.3 是直接通單體 V_4 接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜的滲透蒸發分離的情形。由掃描式電子顯微鏡的照片 (圖 5.8) 可看出確實有一層緻密的皮層，且比以迴流方式接枝的 PVDF 薄膜更均勻緻密，分離的效果相對的也比較好，但滲透通量並未有太大的變化。由此可證明直接通單體接枝比以迴流方式接枝在分離效果有提昇而不會對滲透通量有太大的影響。

表 5.3 直接通 V_4 接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜滲透蒸發分離的效果。

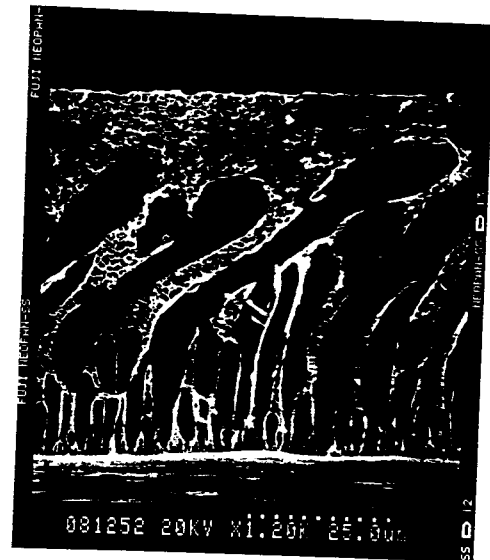
進料酒精濃度 (wt %)	出料酒精濃度 (wt %)	滲透通量 (kg/m ² hr)	酒精之選擇係數
10	7.0	1.35	0.677
30	22.1	0.50	0.662
50	40.0	0.35	0.667
70	82.0	0.50	1.952
90	96.0	0.70	2.667

由圖 5.9 與圖 5.10 可看出直接通單體 V_4 接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜的滲透蒸發分離的情形與以迴流方式接枝的 PVDF 薄膜是類似的，都有在低濃度酒精溶液對水有選擇性而高濃度酒精溶液則是對酒精有選擇性。但直接通單體 V_4 接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜的分離效果卻要比以迴流方式接枝的 PVDF 薄膜要好很多，原因是單體以電漿接枝的薄膜會產生均勻且緻密的皮層，然而以迴流方式接枝的 PVDF 薄膜卻無法形成均勻緻密的皮層，而產生分離效果的主因是接枝層的緻密與否，因此雖然都是以 V_4 接枝，但不同的接枝方法也會影響分離的效果。

(A)



(C)



(B)

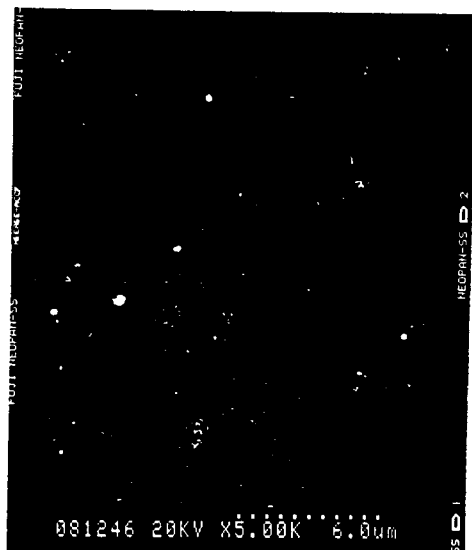


圖 5.8 直接通 V₄ 接枝的 PVDF-g-V₄ 薄膜的掃描式電子顯微鏡圖 (A): 上表面, (B): 下表面, (C): 截面

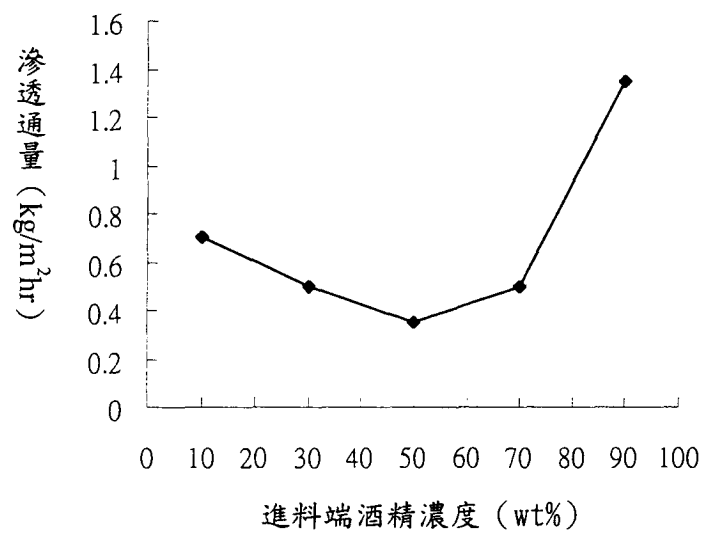


圖 5.9 直接通 V_4 接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜的進料濃度與滲透通量之關係。

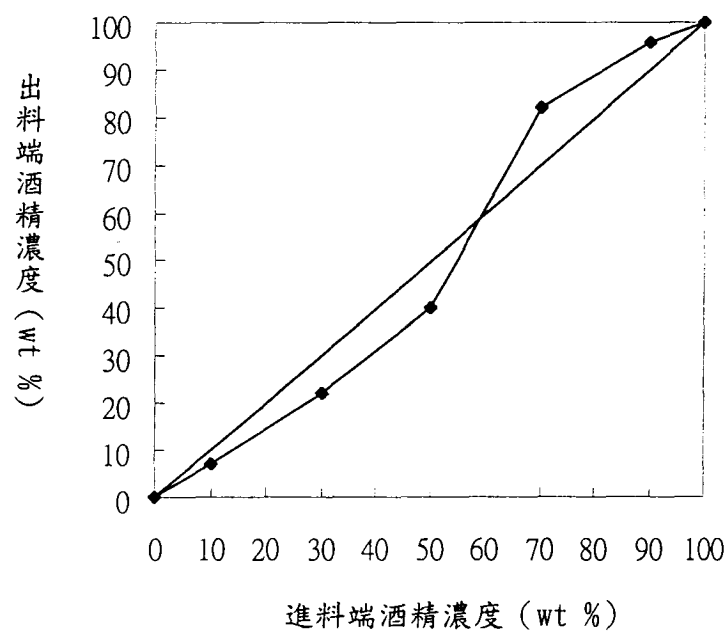


圖 5.10 直接通 V_4 接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜的進料濃度與出料濃度之關係。

5.1.4 PVDF-g- D₄ (膜 D)

表 5.4 是直接通單體 D₄ 接枝的 PVDF-g- D₄ 薄膜的滲透蒸發分離的情形。分離的效果並未比 PVDF-g- V₄ 薄膜好，其原因有可能是 V₄ 有四個乙烯基因而較容易接枝到 PVDF 薄膜表面，形成較緻密的皮層。D₄ 因只有甲基雖也可接枝到 PVDF 薄膜表面，但所形成的皮層就沒有 PVDF-g- V₄ 薄膜緻密，因而造成分離效果的下降。

表 5.4 直接通 D₄ 接枝的 PVDF-g- D₄ 薄膜滲透蒸發分離的情形。

進料酒精濃度 (wt %)	出料酒精濃度 (wt %)	滲透通量 (kg/m ² hr)	酒精之選擇係數
10	8.0	1.0	0.783
30	23.5	0.8	0.717
50	43.6	0.51	0.773
70	83.0	0.62	2.092
90	95.1	0.82	2.156

由圖 5.11 與圖 5.12 可看出直接通單體 D₄ 接枝的 PVDF-g- D₄ 薄膜的滲透蒸發分離的情形與前兩種薄膜是類似的，都有在低濃度酒精溶液對水有選擇性而高濃度酒精溶液則是對酒精有選擇性。但直接通單體 D₄ 接枝的 PVDF-g- D₄ 薄膜的分離效果卻要比單體 V₄ 接枝的 PVDF-g- V₄ 薄膜差，其原因可能是 D₄ 不見乙烯基在 PVDF 表面上因而無法形

成比 V_4 更緻密的皮層且孔洞亦較大，亦即較疏鬆，因此造成分離效果較差。所以雖然是相同的接枝方法，但單體的不同仍會影響分離結果。

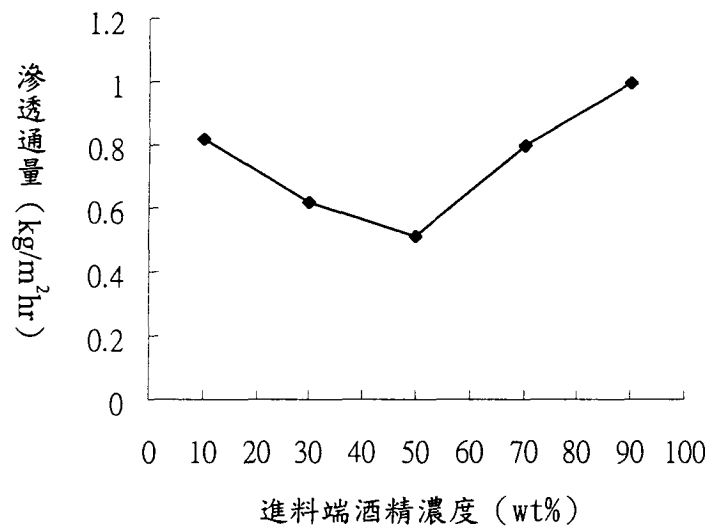


圖 5.10 直接通 D_4 接枝的 PVDF-g- D_4 薄膜的進料濃度與滲透通量之關係。

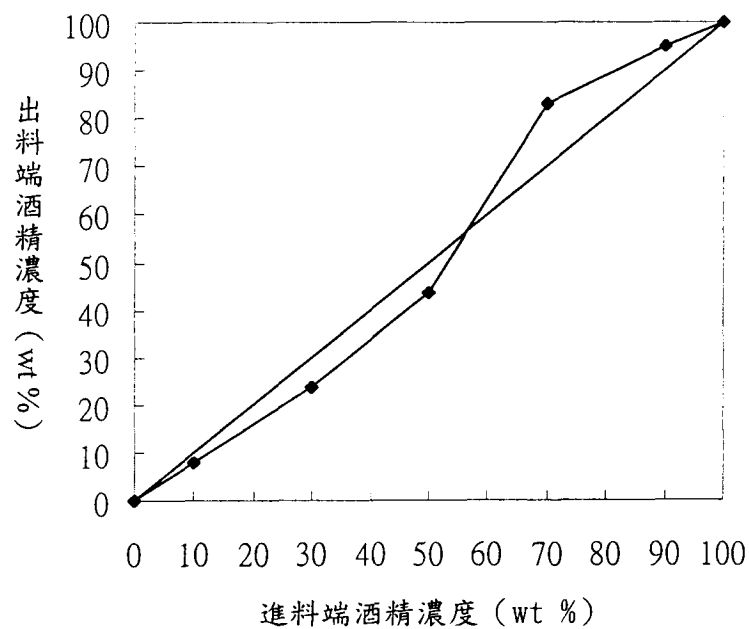


圖 5.11 直接通 D_4 接枝的 PVDF-g- D_4 薄膜的進料濃度與出料濃度之關係。

5.1.5 V_4 -g-PVDF-g- V_4 (膜 E)

表 5.5 是兩面皆接枝的 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜的滲透蒸發分離的情形。由表中的數據可看出選擇度比 PVDF-g- V_4 好，但滲透通量降低。這是可理解的，因為兩面的接枝層使得薄膜變厚（接枝前： $50\mu\text{m}$ ；接之後： $62\mu\text{m}$ ），因而造成選擇度提高而滲透通量降低。

表 5.5 兩面皆接枝的 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜的滲透蒸發分離的情形。

進料酒精濃度 (wt %)	出料酒精濃度 (wt %)	滲透通量 ($\text{kg/m}^2\text{hr}$)	酒精之選擇係數
10	7.0	0.35	0.677
30	25.2	0.28	0.786
50	44.2	0.23	0.807
70	87.0	0.05	2.890
90	98.2	0.08	6.062

圖 5.12 與 5.13 分別是兩面皆接枝的 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜進料濃度與滲透通量之關係和進料濃度與出料濃度之關係。與直接通單體 V_4 但單面接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜的分離情形是類似的，都有在低濃度酒精溶液對水有選擇性而高濃度酒精溶液則是對酒精有選擇性。兩面皆接枝的 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜與 PVDF-g- V_4 薄膜不同的是，除了兩面接枝而造成選擇度提高之外， V_4 -g-PVDF-g- V_4 在酒精濃度較低時（56 wt %）對酒精即有分離的效果。值得一提的是以 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜分

離酒精進料濃度為 90 wt% 時的出料濃度能超過酒精/水溶液的共沸點組成而達到 98.2 wt% 。這與薄膜的厚度有很大的關係，當薄膜越厚時，滲透通量會降低但選擇度卻會提高， V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜在兩面皆接枝的情況下使得薄膜厚度增加，自然造成滲透通量降低但選擇度提高的結果，但因滲透通量已下降至 $0.1 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 以下 ($0.08 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ ；進料濃度為 90 wt%)，似乎不符合經濟效益，如何提昇滲透通量而維持選擇度是主要的關鍵問題。

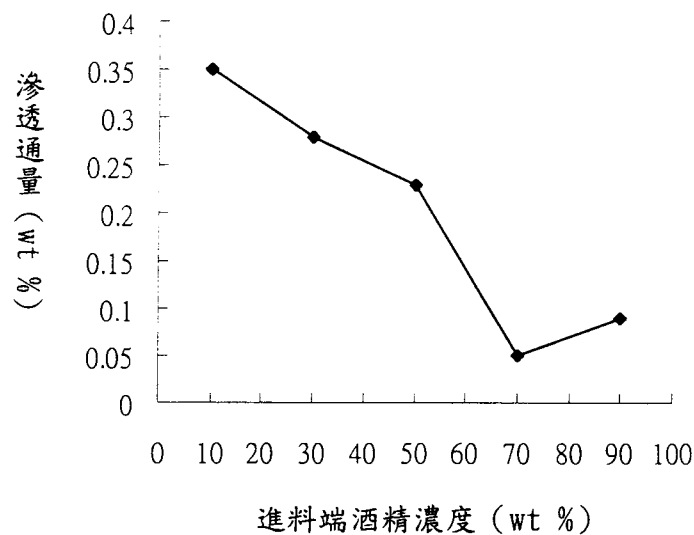


圖 5.12 兩面接枝的 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜的進料濃度與滲透通量之關係。

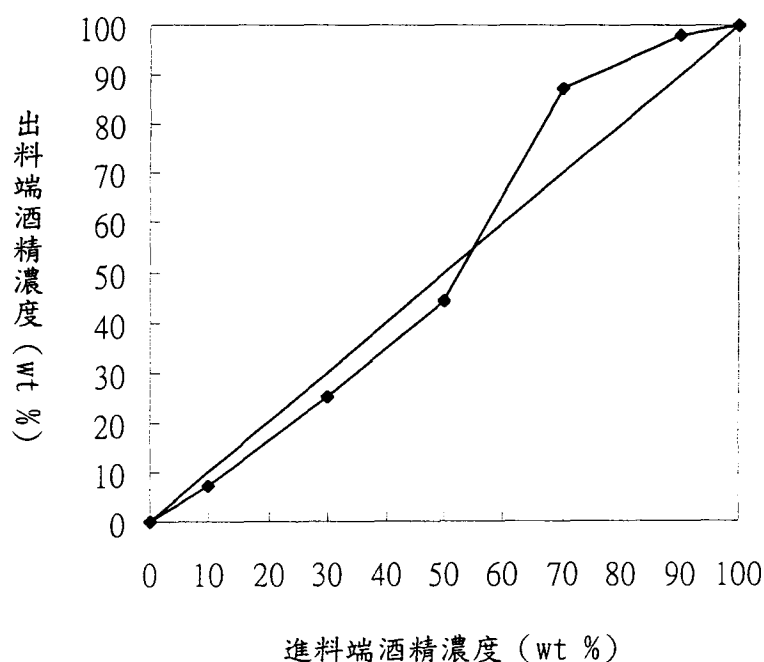


圖 5.13 兩面接枝的 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜的進料濃度與出料濃度之關係。

5.1.6 PVDF-g- V_4 -含磷酯矽酮聚合物薄膜 (膜 F)

表 5.6 是 PVDF-g- V_4 -含磷酯矽酮聚合物薄膜 (PVDF-g- V_4 是以迴流方式接枝的) 的滲透蒸發分離的情形。由掃描式電子顯微鏡的照片 (圖 5.14) 可看出有一層不均勻的皮層，但也證明了含磷酯矽酮聚合物的確在 PVDF 薄膜表面上反應交聯。由表中的數據顯示接上含磷酯矽酮聚合物的薄膜比以迴流方式接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜有更好的選擇率，因此滲透通量也降低了。但與通單體接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜是差不多的，因為通單體接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜比以迴流方式接枝的有較緻密的皮層，因此以迴流方式接枝的 PVDF-g- V_4 薄膜再接上含磷酯

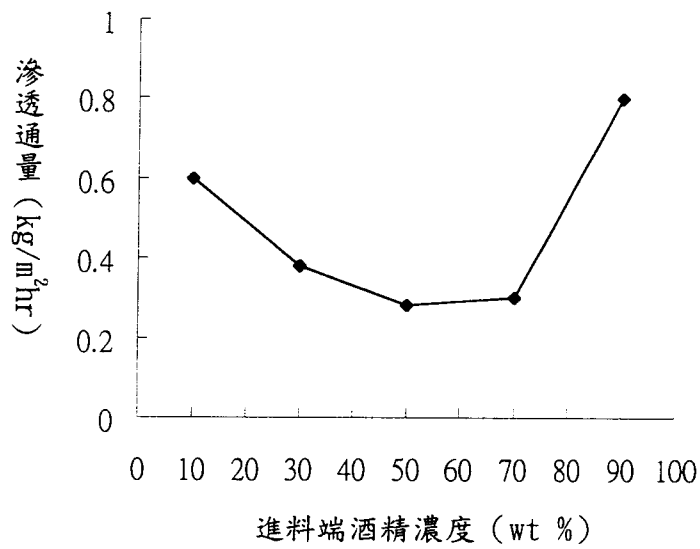


圖 5.15 PVDF-g-V₄—含磷酯矽酮聚合物薄膜的進料濃度與滲透通量之關係。

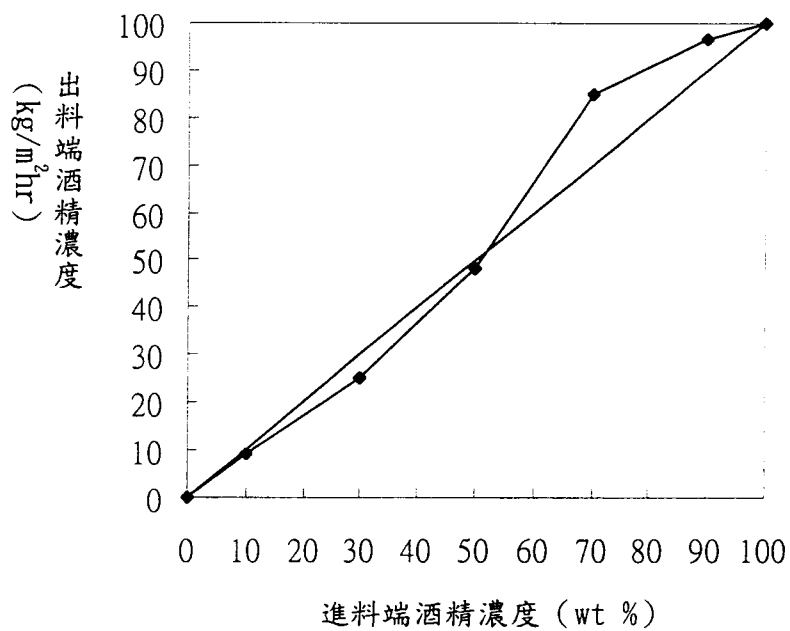


圖 5.16 PVDF-g-V₄—含磷酯矽酮聚合物薄膜進料濃度與出料濃度之關係。

效果比以迴流方式接枝的 PVDF-g-V₄ 薄膜佳，但這兩種薄膜再接上含磷酯矽酮聚合物時的分離效果恰好相反。原因是 PVDF-g-V₄ 薄膜上的乙烯基很容易與具乙烯基含磷酯矽酮聚合物進行加成反應而形成更緻密的皮層；反觀 PVDF-g-D₄ 薄膜並沒有可以和含磷酯矽酮聚合物進行反應的官能基，只能靠接枝層與的矽酮層的凡得瓦力連接，因此皮層較鬆散而分離效果就比 PVDF-g-V₄-含磷酯矽酮聚合物薄膜差了。

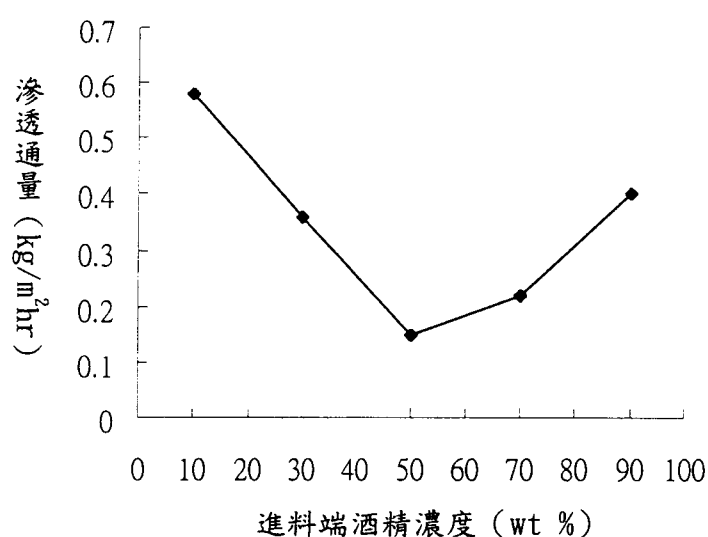


圖 5.17 PVDF-g-D₄-含磷酯矽酮聚合物薄膜的進料濃度與滲透通量之關係。

表 5.8 PVDF-g-V₄-Vi-PDMS 薄膜的滲透蒸發分離的情形。

進料酒精濃度 (wt %)	出料酒精濃度 (wt %)	滲透通量 (kg/m ² hr)	酒精之選擇係數
10	8.0	0.65	0.783
30	24.0	0.61	0.839
50	45.0	0.50	0.819
70	78.5	0.7	1.565
90	93.1	1.5	1.500

圖 5.19 與 5.20 分別是 PVDF-g-V₄-Vi-PDMS 薄膜是進料濃度與滲透通量之關係和進料濃度與出料濃度之關係。由圖可看出 PVDF-g-V₄-Vi-PDMS 薄膜依然有在低濃度酒精溶液對水有選擇性而高濃度酒精溶液則是對酒精有選擇性的特性。PVDF-g-V₄-Vi-PDMS 薄膜與 PVDF-g-V₄-含磷酯矽酮聚合物薄膜的基材 PVDF-g-V₄ 是以迴流方式接枝的，但再分別接上 Vi-PDMS 與含磷酯矽酮聚合物後的分離效果卻大不相同。PVDF-g-V₄-含磷酯矽酮聚合物薄膜的分離效果比 PVDF-g-V₄-Vi-PDMS 薄膜好得多，這也就是說含磷酯矽酮聚合物在分離選擇性方面比傳統的聚矽氧烷更佔優勢。

表 5.9 是七種測試薄膜（因 V_4 -g-PVDF-g- V_4 薄膜是兩面接枝的，故不做比較）在酒精濃度為 70 wt% 與 90 wt% 時的滲透通量、出料濃度與對酒精選擇係數的比較。由表中的數據可以很明顯的看出 PVDF-g- V_4 —含磷酯矽酮聚合物薄膜有最好的分離效果（在浸料酒精濃度 90 wt% 時，可分離出超過酒精/水溶液的共沸點組成而達到 96.5 wt% ），而滲透通量 $0.8 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 也較文獻報導的其他複合薄膜的實驗結果高很多。由表一顯示未接枝之 PVDF 薄膜對水稍有選擇性，但幾乎沒有分離的效果，滲透通量是最高的。PVDF-g- V_4 （以迴流方式接枝）、PVDF-g- V_4 （直接通單體）、PVDF-g- D_4 （直接通單體）是以不同單體與不同接枝方法改質的 PVDF 薄膜，在經由接枝後，對酒精的選擇性明顯提高，滲透通量也下降。PVDF-g- V_4 —含磷酯矽酮聚合物薄膜、PVDF-g- D_4 —含磷酯矽酮聚合物薄膜與 PVDF-g- V_4 —Vi-PDMS 薄膜是針對不同的複合薄膜做比較，其中以 PVDF-g- V_4 —含磷酯矽酮聚合物薄膜的酒精選擇度最高。故由表 5.9 得知薄膜在經接枝後選擇性會提高，再以含磷酯矽酮樹脂製成複合薄膜時，選擇性會比以傳統聚矽氧烷（本實驗採用自行合成的 Vi-PDMS）製成的複合薄膜佳。

表 5.9 七種薄膜在酒精濃度為 70 wt% 與 90 wt% 時的滲透通量、出料濃度與對酒精選擇係數的比較。

薄膜種類	進料濃度 (wt %)	滲透通量 (kg/m ² hr)	出料濃度 (wt %)	酒精的 選擇係數
PVDF (未 接枝)	70	3.9	67.5	0.890
	90	3.85	87.0	0.744
PVDF-g-V ₄ (迴流)	70	0.51	75.0	1.286
	90	0.82	92.0	1.278
PVDF-g-V ₄ (通單體)	70	0.50	82.0	1.952
	90	0.70	96.0	2.667
PVDF-g-D ₄ (通單體)	70	0.62	83.0	2.092
	90	0.82	95.1	2.156
PVDF-g-V ₄ —含磷酯矽 酮聚合物	70	0.3	85.0	2.429
	90	0.8	96.5	3.063
PVDF-g-D ₄ —含磷酯矽 酮聚合物	70	0.22	83.5	2.169
	90	0.4	96.1	2.738
PVDF-g-V ₄ —Vi-PDMS	70	0.7	78.0	1.565
	90	1.5	93.0	1.500

表 5.10 各種測試薄膜在不同濃度下的 PSI 值

	10%	30%	50%	70%	90%
PVDF (未接枝)	3560	3686	3221	3471	2864
PVDF-g-V ₄ (迴流)	1237	412	268	655	1042
PVDF-g-V ₄ (通單體)	914	331	233	976	1886
PVDF-g-D ₄ (通單體)	783	574	394	1297	1768
V ₄ -g-PVDF-g-V ₄	237	220	186	144	485
PVDF-g-V ₄ -含磷 酯矽酮聚合物	534	311	258	729	2450
PVDF-g-D ₄ -含磷 酯矽酮聚合物	460	283	118	477	1095
PVDF-g-V ₄ -Vi- PDMS	509	512	410	1096	2250

一般而言 PSI 值(滲透蒸發分離係數)是越大越好，但整體說來最好還是在選擇係數大於 2 以上較有意義，若一薄膜其選擇係數為 1，但其通量卻可大至 20 kg/m²hr 以上，其 PSI 值雖為 20000 kg/m²hr，但事實上卻沒有效果。表 5.10 是各種測試薄膜在不同濃度下的 PSI 值，除 PVDF 薄膜外，所有薄膜的 PSI 值都是先降再昇，這意味著這些薄膜較不適合分離低濃度的酒精，所以這些測試薄膜的適用範圍最好還是在 60 wt %以上的濃度。當濃度越高時，PSI 值也越大，基本上選擇係數大於 2 的薄膜只有 PVDF-g-V₄—具乙烯官能基含磷酯矽酮聚合物薄膜與 PVDF-g-V₄—Vi-PDMS 薄膜，其 PSI 值較具意義。雖然 V₄-g-PVDF-g-V₄ 薄膜所能分離出來的酒精濃度是最高的，但若以成本為考量，V₄-g-PVDF-g-V₄ 薄膜是沒有效益的。

實驗結果發現除了 PVDF 薄膜外，所有進行本實驗薄膜的進料濃度與出料濃度的關係圖略成 S 曲線（詳見各薄膜的進料濃度與出料濃度之關係圖）。造成 S 曲線的原因如下所述：由圖三與圖一可看出當酒精濃度較低時（約在 60 wt% 以下）薄膜對水有較高的滲透通量與選擇度，原因為低濃度酒精溶液未能完全膨潤薄膜，薄膜的孔隙度很小，分子較小的比較容易通過，使得水的選擇度較高，所以在酒精濃度 60 wt% 以下時所分離出來是酒精濃度較進料端低的產物，而滲透通量則隨著水的濃度下降而降低。當酒精濃度超過 60 wt% 以上時，高濃度的酒精較能完全膨潤薄膜，此時薄膜的孔洞變大，分子較大的酒精亦容易通過薄膜，但因矽烷薄膜是親酒精的，酒精分子比水分子容易吸附在薄膜表面，在薄膜內的擴散速率也比水分子大，因此在酒精濃度 60 wt% 以上時所分離出來的酒精濃度是較進料端高的產物、而滲透通量則隨著酒精的濃度增加而升高。

5.2 金屬氧化物複合薄膜

製備金屬氧化物薄膜的方法甚多，如：溶膠凝膠法(sol-gel method)、蝕刻法、薄膜沉積法等等，然而以研究溶膠凝膠法之學者較佔多數，因為利用此法所得到的薄膜性質最佳，原因是其擁有原料純度較高、孔徑大小較均勻、孔隙分佈較狹窄且燒結溫度較低等優點。在原料方面則以氧化鋁的研究較多。在考慮資料容易取得的前提之下，本實驗選擇以溶膠凝膠法製備無支撐之烷氧化鋁或烷氧化矽薄膜。

以溶膠凝膠法製作金屬氧化物薄膜時，從文獻上得知影響溶膠顆粒之結構的變因有：水／烷氧化物、酸／烷氧化物、醇／烷氧化物，酸之種類及水解溫度。通常，水／氧烷化物莫耳比小（約 1~4）時，其水解速率小於聚合速率，所得常為顆粒粉末狀；若水／醇氧化物莫耳比大（約 100）時，因分子不易碰撞，只易與水產生水解，故能形成膠狀顆粒(colloidal particle)。醇之含量大時，相當於稀釋烷氧化物之作用，會使溶膠顆粒減小。解膠(peptizing)時所用之酸種類及酸量，是相當重要之變因，關係是否能解膠及溶膠顆粒大小。至於水解溫度，則會影響水解速率。

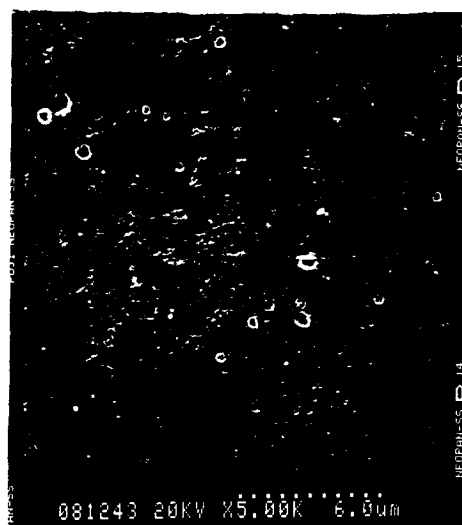
因此本計劃之初以採取以硝酸解膠，改變水解溫度、酸／烷氧化物與水／烷氧化物之莫耳比以製備不同結構之薄膜，並改變成膜的溫度以做更完全的比較。但因最佳成膜條件未能掌握，所製薄膜機械強度不佳，後改以 in-situ 反應的方式將軟鏈段（矽酮聚合物）引入，以期能加強薄膜的韌性，但結果並不如預期。

由於本計劃的目的是要製備出無支撐之金屬氧化物基材，但計劃初期

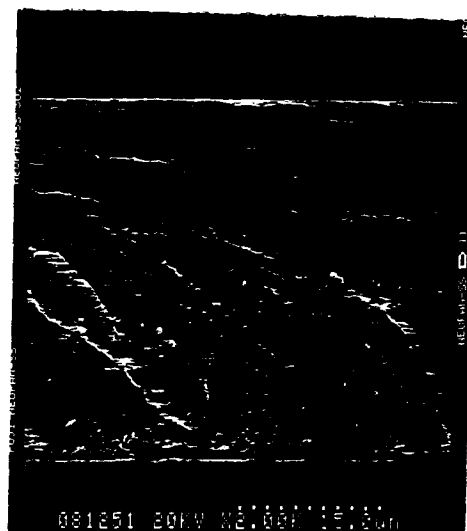
的實驗結果顯示機械、結構強度不佳，且在成膜會有裂痕產生。由實驗發現成膜溫度（50℃、45℃、40℃、35℃、30℃與室溫）是造成成膜時會有裂痕的主要因素。溫度越低（30℃與室溫），不管水／烷氧化物（100、90、80）與酸／烷氧化物（0.07、0.1、0.14）之比例為何，薄膜的裂痕較高溫（50℃、45℃、40℃）少，甚至在室溫成膜時沒有裂痕，其原因有可能是凝膠所含之水分蒸發的越快（即溫度越高）時，所形成之孔洞較大而使薄膜失去支撐而產生裂痕。即使成膜溫度在室溫無裂痕產生，但所得到的薄膜在強度方面並不理想，易脆。因此，如何兼具機械，結構之穩定性，無裂痕，都是要再突破的問題。

由於強度不夠的問題，本計劃後期改採 in-situ 反應的方式，引入較柔軟的鏈段（矽酮聚合物）以解決韌性與強度不夠的問題。但到計劃後期仍未製備出機械強度佳的薄膜。以下是以 in-situ 方式反應的結果敘述：以 in-situ 方式反應改以鹽酸解膠並固定其比例（酸／烷氧化物為 0.07），水解溫度為室溫、50℃與 80℃，改變矽酮聚合物／烷氧化物（1、2 與 4）與水／烷氧化物（1、2 與 4）之莫耳比以製備不同結構之薄膜，並改變成膜的溫度（80℃、40℃與室溫）。由實驗的結果顯示所有的試驗皆無法成膜，比計劃初期的實驗更差，原因可能是加入矽酮聚合物後，整個系統有三種反應：水解、凝膠與矽酮聚合物與氧化物聚合，當凝膠的速率大過聚合時，與矽酮聚合物所能聚合的氧化物的量過少以致交聯度不足，因而不成膜，即使成膜也會產生裂縫或整片龜裂。因此就實驗的結果來說是不成功的，唯一能成膜而沒有裂痕的只有實驗初期的烷氧化鋁在室溫下能成膜，其 SEM 照片見圖 5.21。

(A)



(C)



(B)



圖 5.21 以溶膠凝膠法所製備的氧化鋁薄膜的掃描式電子顯微鏡圖 (A): 上表面, (B): 下表面, (C): 截面

六、 結論及建議

1. 滲透通量高的 PVDF 薄膜在經電漿接枝與矽酮複合之後，用於滲透蒸發分離實驗可提高酒精選擇係數。
2. PVDF-g-V₄-含磷酯矽酮聚合物薄膜有最好的滲透蒸發分離效果，在酒精進料濃度為 90 wt% 時，能分離出超過酒精/水溶液的共沸點組成而達到 96.5 wt% ，而滲透通量為則 0.8 kg/m²hr，已超過一般文獻所提到的許多，對酒精的選擇係數則是 3.063。
3. 以溶膠凝膠法所製得的金屬氧化物薄膜雖然比其他的方法優異，但由文獻上得知：實驗過程的每一項步驟都要小心的控制、處理，否則將會影響薄膜的結構，無法表現出溶膠凝膠法的優點。本實驗在以溶膠凝膠法製金屬氧化物薄膜時，所得到的結果與文獻上的結果並不一致，原因可能是技術尚未純熟或未掌握到反應的條件，以至於無法得到如文獻上所報導的結果。
4. 實驗結果發現除了 PVDF 薄膜外，所有進行本實驗薄膜的進料濃度與出料濃度的關係圖略成 S 曲線（詳見各薄膜的進料濃度與出料濃度之關係圖）。
5. 本實驗未探討接枝量與厚度的影響，本實驗室下一期的目標將改變含磷酯矽酮聚合物得側掛官能基，即改變親疏水性，將與接枝量和厚度的影響一起做探討。

七、 参考文献

- 1.H.Eustache and G.Histi,*J.Membr.Sci.*,Vol.8,p105 (1981)
- 2.T.Masuoka,T.Iwatsubo and K.Mizoguchi, *J.Membr.Sci.* Vol.69,p109 (1992)
- 3.K.R.Lee,R.Y.Chen and J.Y.Lai,*J.Membr.Sci.*,Vol.75,p171 (1992)
- 4.T.Yamaguchi,S.I.Nakao and K.Mizoguchi,*J.Appl.Polym.*,Vol.46,p311 (1992)
- 5.T.Yamaguchi,S.I.Nakao and S.Kimura,*Ind.Eng.Chem.Res.*Vol.32,p848 (1992)
- 6.K.S. Chen, N. Inagaki and K. Katsura, *J.Appl.Polym.Sci.*,Vol.26, p2197(1981)
- 7.A.K. Sharma, F. Millich and E.W. Hellmuth, *J.Appl.Polym.Sci.*,Vol.4, p21(1985)
- 8.I.H. Coopes and K.J. Gifkin, *J.Macromol.Sci.Chem.*,Vol.A17(2), p217(1982)
- 9.C.P. Ho and H. Yasuda, *J.Appl.Polym.Sci.*,Vol.39, p1541(1990)
- 10.H. Yasuda, *J.Polym.Sci.*,Vol.16, p199 (1981)
- 11.Y.M. Lee and J.K. Shim, *J.Appl.Polym.Sci.*,Vol.61, p1245(1996)
- 12.C. Leger, H. De L. Lira and R. Paterson, *J.Membr.Sci.*,Vol.120, p135(1996)
- 13.J. Randon, P. Blanc and R. Paterson, *J.Membr.Sci.*,Vol.98, p119(1995)
- 14.J.J. Pesek, *The Royal Society of Chemistry*, p1(1994)
- 15.A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, *J.Am.Ceram.Soc.*,Vol.72,

p257 (1989)

16.M. Mulder, Membrane processes, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Dordrecht, p221(1991)

17.J. Neel, Introduction to pervaporation, *R.Y.M. Huany(Ed.)*,

18.W. Gudernatsch, K. Kimmerle, N. Stroh and H. Chmiel, *J.Membr.Sci.*, Vol.16, p269(1983)

19.T.Kashiwahi, K. Okabe and K. Okita, *J.Membr.Sci.*, Vol.36, p353(1988)

20.M.H.V. Mulder, J.O. Hendrikman, H. Heheman and C.A. Smikders, *J.Membr.Sci.* Vol.16, p269(1983)

21.K. Ishihara and K. Matsui, *J.Appl.Polym.Sci.*, Vol.34, p437(1987)

22.T. Itoh, H. Toya and K.Ishihara, *J.Appl.Polym.Sci.*, Vol.30, p179(1985)

23.R.Y.M. Huang, *Pervaporation Membrane Separation Processes*(1991)

24.H.J.C. te Hemmepe, D. Barhemann, M.H.V. Mulder and C.A. Smolders, *J.Membr.Sci.*, Vol.35, p39(1987)

25.H.P. Brum, C. Larchet, G. Bulvestre and B. Auclair, *J.Meber.Sci.*, Vol.25, p55 (1985)

26.R.A. Shelden, E.V. Thompson, *J.Membr.Sci.*, Vol.4, p115(1978)

27.W.J. Groot, C.E. van den Oever and N.W.F. Kossen, *Biotechnol.Lett.*, Vol.6, p709 (1984)

28.W.J. Groot and K.C.A. M.Luyben, *Biotechnol.Lett.*, Vol.9, p867(1987)

29.W.J. Groot, C.E. van den Oever and N.W.F. Kossen, *Biotechnol.Lett.*, Vol.6, p789 (1984)

30.Y.T. Lee, K. Iwamoto, H. Sekimoto and M.Seno, *J.Membr.Sci.*, Vol.42, p169 (1989)

31.T.Q. Nguyen, K. Nobe, *J.Membr.Sci.*, Vol.30, p11(1987)

- 32.M.Mulder,*Basic Principles of Membrane Technology*,Ch3,p65~70
- 33.T.Hirotus,*J.Appl.Polym.Sci.*,Vol.34,p1159 (1987)
34. T.Hirotus,*Ind.Eng.Chem.Res.*,Vol.26,p1287 (1987)
- 35.H.Matsuyama,A.Kariya and M.Teramoto,*J.Membr.Sci.*,Vol.88,p85
(1994)

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

功能性高分子應用技術開發之子計劃十五
金屬化塑膠/橡膠粒暨其射出成型製品之研製

中華民國八十八年七月

功能性高分子應用技術開發之子計劃十五
金屬化塑膠/橡膠粒暨其射出成型製品之研製

期末報告

委託單位：中國石油股份有限公司

計劃類別：石油暨石化產業科技

計劃編號：NSC88-CPC-E-032-004

執行期間：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

計劃主持人：林雲山 教授

共同主持人：林清彬 副教授

執行單位：淡江大學

目

錄

中文摘要	1
英文摘要	2
前言	3
目標	5
理論背景與研究範圍	6
研究內容	11
技術成果及效益說明	14
結論與建議	22
參考文獻	27
[附錄 A]	72
[附錄 B]	92

中文摘要(關鍵字:金屬化塑膠;射出成型;電磁波干擾;拉伸;衝擊;
遮蔽效應; 體電阻

近年來，高密度電磁波來自許多電子設備，而電磁波不僅會影響或破壞電子設備及電子元件之正常運作，更嚴重地是影響到人的生命安全；因此，為了防止電子設備被電磁波干擾，其設備外殼須作適當處理方有遮蔽效果。

本研究乃解決上述問題而作者，計劃中提出一種可防電磁波干擾之金屬化塑膠粒及金屬化橡膠粒之設備及製程，此金屬化塑膠及橡膠內含鋁鱗片之填充物，藉此設備及製程製得 ABS+20%PC/Al-flake 之金屬化塑膠粒及 SEBS/Al-flake 之金屬化橡膠粒，使用這些原料利用射出成型製得金屬化製品包括電腦用風扇蓋，CD-ROM 遮飾版，CD-ROM 前面板及無線電池蓋等。並探討鋁鱗片對拉伸，衝擊，遮蔽效應，熱變形溫度及體電阻之影響；此外，由於金屬化塑膠於射出成型時表面浮纖問題嚴重，故本研究將對其表面處理做一探討，利用靜電塗裝技術或以雙層射出成型技術，且將分別針對塗裝及雙層射出成型做一系列之性質探討，包括塗裝之附著力百格測試、塗模之衝擊測試；及雙層射出成型之附著力測試、遮蔽效應測試及鋁鱗片於基地分佈之顯微結構分析等，以期達到最佳遮蔽效果之金屬化塑膠成型參數。

英文摘要(Keyword: Metallized plastic ; Injection Molding ; EMI ; Vensile ;
Impact ; Shielding Effectness ; Volume resistance

In recent years, the high-density electromagnetic waves produced from electronic equipment have the potential to damage or adversely affect the performance of other equipment or components. Therefore, an electrically conductive outer shell is needed to shield electromagnetic interference (EMI) produced from electronic equipment.

An object of the present research is to solve the above-mentioned problems and to design a novel kind of aluminum filled plastic or rubber pellets and a process and apparatus for manufacturing the ABS+20%PC/Al flake metallized plastic pellets and SEBS/Al flake metallized rubber pellets. Using the injection molding to get the metallized products, including computer fan holder cover , CD-ROM panel , CD-ROM front panel and GPS2 cover . The effect of Al flake on the tensile, impact, shielding effectness, heat distorsion temperature (HDT) and volume resistance properties are presented.

一、前言

當 3C(Computer、Communication、Commodity)產品不斷地要求高效能，伴而衍生的便是電磁波干擾問題的日益嚴重；若於電機、電子設備中有不需要之電壓或電流存在且足以影響裝置之性能時，則會產生電磁波干擾(Electromagnetic interference;EMI)，而這些電磁波干擾之來源約可歸納為幾點[1, 2]：

- (1)傳導性放出—指電子產品經電線傳輸干擾波，這種干擾波可藉由線性阻抗穩定網路測出；
- (2)輻射性放出—即以無線電磁波方式放出，使用電磁干擾波接收器可測出一萬赫茲至三千萬赫茲的磁力場；

電磁波干擾的結果，不僅使這些功能設備受損，更會縮短產品壽命，因此世界各國均已訂定電磁輻射量之管制標準[3]如表 1 所示。因此，我國有關工業設備，醫療設備、科學設備，資訊設備，家用電子設備，航太與海事無線設備，教育用電子設備及電燈與日光燈均需符合規定，外銷時才不至於產生入關檢驗不合格之問題。而我國產業以外銷為主，其中電子資訊產品更佔大部分，其代表性產品如表 2 所示；因此，這些電磁輻射劑量之管制，對我國外銷產業影響甚鉅，另外，電子資訊產品未來趨勢，更朝小型化，高速化，低功率及功能複雜化，如此更易受電磁波干擾，加上國外現行防 EMI 標準不斷提高，在技術上已難於應付外，於 1997 年更面臨歐洲共同體所訂定之電磁波耐受性(Electromagnetic Compatibility；EMC)嚴苛新標準；因此，如何有效防

止電磁波干擾之技術研究，是值得重視之課題。本研究計畫所研發之產品則鎖定 3C 設備中之結構外殼，有關此類產品之桌上型電腦市場需求預估如表 3 所示、筆記型電腦之市場需求預估如表 4 所示、行動電話市場需求預估值如表 5 所示；其年生產值更是逐年提高為我國經濟成長之一大動力，故值得開發研製。

國內電腦外殼製造方法係採用塑膠外殼內襯一層馬口鐵，雖然金屬之遮蔽效果(Shielding Effectiveness; SE)良好；但其有質重、複雜形狀不易製造、需做表面防蝕處理及加工繁瑣等缺點，且近來國內製造成本不斷提昇，使國內電腦外殼在市場競爭力下跌。因此，需有效提昇其技術及產品附加價值，才可保有其市場競爭性。目前這些電子，資訊及通訊設備均朝向高密度，輕量化，因此外殼漸大量採用塑膠材質，塑膠外殼具有下列優點：質輕，低成本，抗腐蝕，易配色，可製得複雜形狀且可大量生產。但塑膠為絕緣體物質，不具隔離電磁波功能，因此需作處理，使其具導電性才能符合遮蔽電磁波之要求。因此本研究計劃係開發可防電磁波干擾之金屬化塑膠電腦外殼。

然而電磁波的產生是可以事先預防的，其重點可包括下列幾項：

1. PCB 之設計及規劃為 EMI 最重要課題。
2. 時序電路設計的優劣是 EMI 成敗之關鍵。
3. 時序波上升時間越快越容易產生 EMI 之問題。
4. 過度的信號或電源供給是造成 EMI 的主要因素。
5. 信號走線沒有章法是 EMI 之大忌。
6. 不良的電源電路是 EMI 相互干擾的途徑。

7. 零件的選用亦是 EMI 的要點。
8. 地層的設定影響 EMI 很大。
9. 各種引線是放大 EMI 的元兇。
10. 未有效抑制源頭是 EMI 擴散之主因。

因此，當我們在進行產品設計時就應該將會產生電磁波干擾之種種原因加以考量，否則事後的補救措施往往需花費更多的時間與金錢；本計劃將利用自行研究設計開發之防電磁波材料應用於電子資訊產品，以期發揮防電磁波之功用；同時也將繼續探討金屬化塑膠用於防電磁波場合成型品之表面問題，其中包括靜電塗裝(第一年)及雙層射出成型技術(第二年)，以期提昇產業競爭能力。

二、目標

本研究計劃將利用自行研製可防電磁波干擾之金屬化塑膠粒(ABS+20 wt%PC/Al-flake 或 ABS+20wt%PC/carbon fiber(Ni)等)及金屬化橡膠粒(SEBS/Al-flake)，發展可防電磁波干擾之金屬化塑膠 3C 外殼產品，並採用靜電塗裝技術(第一年)及雙層射出成型(第二年)之製程以解決金屬化塑膠鋁鱗片浮纖問題。其主要目標在於了解並掌握相關於金屬化塑膠之射出成型製程中的多項參數，熟悉其技術應用，並建立此種製程之產品設計，模具設計，以達製程條件最佳化的指導法則。同時將可防電磁波干擾之 3C 產品外殼射出成型，並利用表面靜電塗裝技術以解決成型品表面浮纖問題，亦可考慮以雙層射出成型技術提供

較優之表面及增加產品之附加價值、防水性、防摔等功能。最後利用雙層射出成型技術配合金屬化塑膠粒相關的整體製程整合，以應未來產業的需求，達到技術生根與產業升級的目標。

三、理論背景與研究範圍

目前塑膠使其具導電性之方法有三大類[4]：

(1)塑膠成形作二次加工[5]：

- (a)噴塗導電性塗料(conductive paint)
- (b)無電解電鍍(electroless plating)
- (c)真空蒸鍍(vacuum deposition)
- (d)濺鍍(sputtering)
- (e)貼金屬箔(foil)

(2)塑膠內部添加導電填充料(金屬化塑膠)[6-10]：

- (a)導電碳黑(conductive carbon black);
- (b)碳纖維(carbon fiber)，如碳纖維鍍鎳；
- (c)表面鍍金屬之纖維(metallized fiber)，如金屬塗層於雲母片(mica)上，金屬塗層於玻璃球及中空玻璃球上，金屬塗層於玻璃纖維上及金屬塗層於有機纖維上；
- (d)金屬纖維(metal fiber)，如不銹鋼纖維、銅纖維、鋁纖維。
- (e)金屬粉、片(powder, flake)，如銅、鋁纖維、鋁粉末、鋁鱗片。

(3)導電性高分子(註:由於目前所開發之導電高分子與塑膠基材的相容性普遍不好及加工性不佳，因此不常被使用，到目前為止尚未大量被商業化)[6]。

上述塑膠使其俱導電性之方法，其優缺點比較如下：

- (a)噴塗導電性塗料:設備投資少，任何塑膠基材均可適用，價格便宜，但易剝落 EMI 遮蔽值較低，且有環保問題，對複雜形狀成品之外殼其塗料層較不均勻，塗料層一般為 40~50 μ m 厚，對外殼之接合較困難。
- (b)電鍍及無電解電鍍:金屬層 1.5~2.0 μ m 遮蔽效果佳，電鍍液可深入達到外殼狹縫部份，可適用於複雜形狀，外殼嵌合較易，但費時費工，設備昂貴，導電層易摩擦脫落後產生漏波現象，而且若導電屑落於印刷電路板後易造成線路損壞。另外目前雖使用單面電鍍但也有環保問題。
- (c)用電弧熔射噴塗，真空蒸鍍及濺鍍:設備昂貴(如濺鍍設備約新台幣兩億元)，成本較高，依目前台灣為 NoteBook 之 OEM 製造立場而言，此成本對目前而言沒有市場競爭性。
- (d)貼金屬箔:成本便宜，但系統空間設計被限制，系統之安裝彈性較差。
- (e)導電碳黑、金屬粉填充於塑膠之金屬化塑膠:其成本便宜，可回收，不需二次加工，但防電磁波干擾效果及機械性質較差。
- (f)金屬纖維填充於塑膠之金屬化塑膠:防電磁波干擾佳，可回收。但

銹鋼纖維及銅纖維易在射出成型過程中將模具磨損，使得製造成本提高，如 NoteBook 模具一組約一千萬，模具壽命之長短將影響成本。

(g)碳纖維鍍鎳填充於塑膠之金屬化塑膠:防電磁波干擾佳，成本太高，可回收。

(h)鋁鱗片填充於塑膠之金屬化塑膠:成本低，模具壽命較使用金屬纖維長。且防電磁波干擾佳，可回收。

各種常用導電填充料價格及遮蔽效果如表 6 所示；基於性質及成本考量。由表中可以知道上述之方法以加入鋁鱗片之金屬化塑膠為最佳選擇。因此本研究之防電磁干擾塑膠係採用 ABS+PC/鋁鱗片之金屬化塑膠，另外，也開發 SEBS/鋁鱗片之金屬化橡膠當雙層射出成型料之內層或外層材料。

有關金屬化塑膠粒之製造，在國內剛處於萌芽階段，主要的廠商有昱(PA66/不銹鋼纖維)、合泰(PC/ABS/不銹鋼纖維)、旭化成(PP/碳纖維)大同公司(ABS/碳纖維)。因此，為因應市場要求，國內必須加緊研發，以保有現在的電腦外殼輸出量之優勢。另外，金屬化橡膠之研製則更加闕如。目前開發及應用較多的金屬填充料是黃銅纖維、不銹鋼纖維、碳纖維鍍鎳及鋁鱗片等。日本日立化工公司製造的黃銅纖維其長度 2~15mm，直徑 40~120 μm ，很容易與樹脂混練，填充量為 10%時，體電阻小於 $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ，遮蔽效果可達 60dB，與 ABS 複合製成的導電性塑膠，不但衝擊強度及高剛性，導電性能及遮蔽效果優，而且由於丙烯酸取代丁二烯，改善對氧的穩定性，並且有良好的穩定性與耐熱性，

其中日本鐘紡公司使用微震動切割技術製得的黃銅纖維，加入適量的填充量即可得到較好的導電性及遮蔽效應，將其填充於 PA、ABS、PP 和 PC 等塑膠中可得各種導電性塑膠複合材料，另外，隨著黃銅纖維填充量的增加，遮蔽效果還會提高，可惜的是成本較高。不銹鋼纖維強度大，在形成過程中不易折斷，能保持較大之展弦比，而且抗氧化性良好，能保持導電性持久穩定。美國 Brunswick 公司目前大量生產這種不銹鋼纖維填充料製成之導電性塑膠複合材料，其缺點是不銹鋼的價格較貴、且易磨損模具及螺桿使得成本大大提高。日本鐘紡公司也開發出鐵纖維與 PA66、PP 和 PC 等塑膠複合成導電性材料，鐵纖維的填充量為 20%~27%時，體電阻為 $10^{-3} \sim 10^0 \Omega \text{cm}$ 遮蔽效應可達到 60~80dB. 另外，美國 Mobay Chemical 公司還推出鋁鱗片 PC/ABS 塑膠製成之導電性塑膠，產品牌號有通用型 ME-2540 和阻燃型 ME-6540 兩種。在 1~960MHz 頻率範圍內，前者遮蔽效果為 65~54dB，而後者為 50~45dB，阻燃性達到 UL94V-0 級，目前用於電腦外殼。金屬纖維填充料之導電性塑膠複合材料的其他產品還有許多，如日本東京油墨公司開發的黃銅纖維填充於 PA66、ABS 和 PP。美國 Wilson 微纖維國際公司研製的不銹鋼纖維填充 PC 導電性塑膠填充量為 2%時，體電阻為 $10^{-2} \Omega \text{cm}$ 。日本 LNP 公司則使用另一種新的不銹鋼纖維加入 PA 中，所製得的導電性塑膠替代金屬用於製造汽車零件。東芝化學公司正把填充料為黃銅纖維的導電性塑膠用於生產高級計算機，精密文字處理機和手提電視等。金屬化塑膠外殼藉由射出成型方法製得時，其射出條件，射出成型結構及模具設計均異於一般的單純塑膠作法：如 D. D. L. Chung 等人[7]在報告中提

出在塑膠 polyimidesiloxane(PISO)加入導電物質發現其黏滯性會影響其性質，其中電磁波遮蔽效應及導電係數係隨黏滯性增加而上升。Chen-Chi M. Ma 等人[8]在研究中提出，當 Acrylonitrile-Butadiene-Styrene(ABS)塑膠混煉碳黑及 Al flake 時，發現其黏滯性變得很高，尤其在低剪應變速率(shear rate)，另外，在文中同時提到拉伸強度及衝擊強度隨碳黑及 Al flake 含量增加而下降。J. Martinsson 等人及 L. A. Gettler 等人[9-10]在研究中提出 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)內含有鋁鱗片，若經射出成型後發現鋁鱗片會沿射出方向作優選方位(orientation)排列，而且具較高導電異向性，這種現象對於產品設計須特別注重其方向時，尤其必須留意。

J. Martinsson 等人[9]在報告中同時指出，ABS/Al flake 在射出成型過程，其模具入口流路圖案(flow patterns)會隨不同剪應變率(shear rate)及 Al flake 含量有所不同，且在模具入口處發現 Al flake 含量會有不正常增加。這種原因是由於有不穩定之壓力降(pressure drop)所致，這種現象也見於其它報告[11-12]。另外，在文中也提到 Al flake 的優選方位排列在模具入口處最明顯，而遠離模具口則較少。J. L. White 等人[13]則提出 Al flake 在 ABS 射出成型過程中會產生偏析(segregation)的現象，這不僅和模具的設計有關，同時和模溫，保壓均有關係。因此，由上述這些文獻知道 Al flake 在 ABS 中，雖然可防電磁波干擾及具導電性，但為了維持其機性，其添加量及展弦比大小之選擇相當重要，另外 Al flake 在射出過程中一直維持固態的形式，所以在射出成型過程中會產生優選方位，Al flake 斷裂及偏析諸現象，

這樣的現象對需防電磁波干擾的電腦外殼、其機性、物性及化性需要均向性之要求是不好的影響，而如何解決這些問題，牽涉的製程參數極多。因此需要在模具設計，射出機結構及成形條件之選擇作適當之修正，而這些工作重點正為本研究計畫所要探討的內容之一。

雖然使用 ABS+20%PC/鋁鱗片之金屬化塑膠射出 3C 產品外殼以防電磁波干擾，但此金屬化塑膠射出的銀白色鋁鱗片係以均勻分散方式陳列出於外殼表面，因而破壞 3C 產品外殼之外觀性及質感，同理上述金屬化塑膠不管加入不銹鋼纖維，或碳纖維鍍鎳均會產生浮纖現象，因此，這些表面浮纖問題均需解決。基於如此本研究乃採雙層射出成型及靜電塗裝以解決表面浮纖問題；其中前者雖無導電漆之高污染，但由於牽涉到雙層射出模具及雙層射出成型機有多項專利限制，使其加工成型費用均較一般傳統射出成型為高。然而，靜電塗裝為表面美觀之塗裝，所以採靜電塗裝可處理射出後一些表面流紋，因而提升其良率，但也具有導電漆污染環保問題。目前 Notebook 的市場上還是有一部份採用導電漆塗裝，因此，本研究之靜電塗裝可較簡易處理金屬化塑膠外殼表面浮纖問題。基於市場考量下，也值得作進一步探討。但未來的市場需求係講求污染性較少的製程，尤其電腦產品。基於此種原因，本研究致終乃研製金屬化塑膠及金屬化橡膠之雙層射出成型以解決表面之浮纖問題。

四、研究內容

(一)實驗材料

1. 採用自行設計生產之金屬化塑膠 ABS+20wt%PC/Al-flake(塑膠母材為美國奇異公司生產之耐難級 C2800)。
2. 厚 25 μ m，寬 16mm 之鋁條。
3. 採用和泰股份有限公司生產之 SEBS。
4. 鍍鎳碳纖材料。
5. 化學腐蝕溶液(CrO_3 與 H_2SO_4 混合液)。

(二)實驗儀器

1. 金屬化塑膠粒及金屬化橡膠粒之生產線設備
2. 射出成型機(Injection Molding Machine)
3. 雙色成型機(Two Color Plastic Injection Molding Machine)
4. 押出機(Die Casting Machine)
5. 萬能拉伸試驗機(Universal Testing Machine)
6. 電熱器
7. 熱變形溫度測試機
8. 衝擊試驗機(Impact Testing Machine)
9. 訊號追蹤產生器(Tracking Generator)
10. 頻譜分析儀(Spectrum Analyzer)
11. 數位功率計(Digital Power Meter)
12. 衰減器(Attenuator)
13. 多頻帶合成式微波訊號產生器(Swert Frequency

Synthesizer)

14. 接著強度測試設備
15. 表面粗度儀
16. 掃描式電子顯微鏡
17. 表面粗化設備

(三)實驗方法

本研究係探討金屬化塑膠粒對於電磁波干擾之遮蔽效果，同時對於射出成型後成型品之表面浮纖問題作一討論，繼而提出成型品表面問題之解決對策，並同時提出雙層射出成型之技術概念，作為改良產品外觀的一項建議。

首先本研究係利用自行研發改良之金屬化塑膠粒生產線，進行金屬化塑膠粒之生產，本系統製程如圖 1 所示，塑膠母材係採用美國奇異(GE)公司生產耐燃級(UL94V-0)之 20wt%PC/ABS(C2800)共聚合物，使用自製的分條系統；利用高碳鋼滾輪刀將厚 $25\mu\text{m}$ 之鋁箔片滾軋、分條成寬度 0.5mm 之條狀鋁箔；(由於在滾軋分條過程會產生高熱量累積造成積屑，故採用水冷式散熱系統。)經羅拉式引伸輪使其經過一系列由大至小的喇叭口收斂成束，再由押出機之 T 型模頭(220°C)和母材給予包覆後複合；條狀鋁箔和母材複合前先用丙酮(acetone)將其表面的油脂去除。包覆後的塑膠條藉由後段 PU 輪的牽引通過水模頭成型，再經由冷卻水槽冷卻硬化後，由軟質 PU 引伸輪牽引並風乾後導引進入切嘴，最後由旋轉式切斷刀將其裁切成直徑 3mm、長度 7mm 之金屬化塑

膠粒如圖 2 所示;其相對應之照片如圖 3 所示。此外，為使生產作業一貫化，我們亦利用一組 PLC 控制系統來自動更換鋁箔捲；其原理是利用一個光感測器來感應，當鋁箔捲即將使用完畢時，光感測器即感應 PLC 控制系統作動導桿氣缸組合，推動吸盤上的冶具缸將下一捲鋁箔吸引到原先正在生產的鋁箔上，再利用一個單動氣壓缸施加壓力控制一組實心咬花滾輪，並經過滾軋使上下兩條鋁箔自然接合在一起，方可持續不斷地生產，以達自動化生產之目的。

本研究經由上述自行研發改良之自動化生產金屬化塑膠粒設備，可順利生產金屬化塑膠粒，同時為配合實際應用，我們更配合業界需求進行產品射出成型，包括電腦用之風扇蓋、CD-ROM 遮飾板、CD-ROM 前面板、及無線電之電磁蓋等。此外，除了產品之射出成型，本研究還針對金屬化塑膠之 EMI 遮蔽效果測試、機械性質測試(拉伸測試、衝擊測試及熱變形溫度測試)，最後針對各種產品實驗結果，以便提出一套最佳之成型參數作為此種金屬化塑膠材料成型之依據；另外，本計劃在第一年也將針對成型品表面問題作一初步探討，利用靜電塗裝技術並同時將塗裝後之產品委託工研院材料所作性質測試與分析，以期能有更完整之資訊提供給相同領域之學業界作一參考；再者，於第二年計劃中將再繼續針對表面問題進行改善，利用雙層射出技術除可提供一較無環保顧慮的成型技術外，針對國內雙層射出成型技術之應用、推廣有一份新的認知。

五、技術成果及效益說明

5-1 金屬化塑膠粒之生產

本研究經過長時間的研發，也經過很多次的修正及改良，最後終於組立了一條金屬化塑膠粒之生產線，如圖 1 所示。利用此生產設備[專利請參閱附錄 A]可以順利生產外層為奇異公司生產之耐燃級 ABS+20%PC，內層包覆寬度為 0.5mm，厚度為 $25\mu\text{m}$ 之鋁條，覆合完成之金屬化塑膠粒為長度 7mm，直徑 3mm，如圖 2 所示。所生產之金屬化塑膠粒可以應用於各種需要防止電磁波干擾產品之場所，其可以提供有效之電磁波遮蔽效果。

5-2 射出成型之模具設計

5-2.1 遮蔽效應測試試片

模具設計其模穴尺寸以符合 ASTM 之遮蔽效應測試試片規格；本遮蔽試片之流道系統採直接進澆單一梯形澆口設計如圖 4 所示。直接進澆是將 180 度環形流道(如圖 5 所示)改為直接進澆單一扇形澆口設計。由於塑料內含鋁鱗片易使得熔膠流變性質改變，影響熔膠在模穴的流動狀態。直接進澆之目的為使塑料以最短的路徑快速地充填於模穴內，減少流動阻礙，使塑料的熱損耗和壓力降的損失達到最小，並減少廢料的產生。另外寬 6mm 和兩側加深之澆口設計，降低噴流現象的發生。

扇形澆口之塑料進入模穴後，在橫向方面得到較均勻之分配，但熔膠內的鋁鱗片也容易因壓力與速度釋放於塑料內，造成在澆口另一方產生堆積現象，且浪費材料亦相對提高。設計扇形澆口主要決定三個尺寸：澆口長度、澆口寬度、澆口深度，有時為使流動更為均勻，通常對澆口兩側深度加以加深。為改善其流動的順暢性，需改善澆口

的形狀使其成圓弧角形狀，希望不要有 90 度或很大的轉折角度造成流動的阻礙。

5-2.2 拉伸及衝擊試片

模穴規格依 ASTM 之拉伸、衝擊試片要求設計如圖 6 所示；並同時考慮於射出成型充填時之成型時間；由於拉伸及衝擊試片之模具設計基於成本考量，採用一模兩穴之模具設計如圖 7 所示；但由於拉伸、衝擊試片之尺寸及外型並非完全相同，故於射出成型時應考量其充填時間之一致性，以避免造成較小尺寸之試片產生過保壓之現象，而造成毛邊之不良後果。

5-2.3 電腦風扇蓋

模具設計配合其外觀及結構之複雜度，採用一模一穴之單點潛伏式進澆如圖 8 所示；由於成型材料採用金屬化塑膠粒，故需有較高之成型壓力及充填時間，所以於模具設計時需考慮其剛性，同時於射出成型時需有較高之鎖模力以避免溢料現象發生。

5-2.4 CD-ROM 檔板

模具設計考量其結構性較為簡單，但為電腦產品之外觀面，故模具設計採用一模兩穴之針點進澆法如圖 9 所示；針點澆口較小，所以需要較大之成型壓力，但可獲得較佳之外觀面。

5-2.5 CD-ROM 前面板

此為 CD-ROM 之重要零件，也是產品重要之外觀面，故其模具設計採用一模兩穴之針點進澆法如圖 10 所示。此產品需特別注意其成型時之合模線及融合線存在位置，以避免影響外觀。

5-2.6 無線電之天線蓋

此產品之模具設計採上下蓋共模，潛伏式單點進澆法如圖 11 所示。由於此產品結構較為複雜，有較薄肉厚之銅栓孔及卡溝設計，故於成型時需特別注意其較薄處之充填情形，以及鋁鱗片之堆積情形，是否會影響其結構強度，以致無法達到預期之要求。

5-3 射出成型參數

5-3.1 遮蔽效應測試試片

金屬化塑膠粒為直徑 3mm、長 7mm 內含 27wt%鋁鱗片之塑膠粒，經由射出成型方式成型，射出成型機係採超群機械股份有限公司出品編號：OS110 CHII 之射出成型機如圖 12 所示。射出螺桿如圖 13 所示壓縮比為 2，螺距為 38mm，經氮化處理增加其表面硬度之三段式塑化螺桿，螺桿頭為一圓錐狀，底部直徑較大，料管頭之射料口小，出量少產生之背壓大，為一般射出機所使用之三段式塑化螺桿。

射出條件及參數如表 7 所示。在射出成型前將金屬化塑膠粒置於 85°C 之乾燥箱內烘乾四小時，使其金屬化塑膠粒含水吸收量在 0.04%以下。

5-3.2 拉伸及衝擊試片

此模具採用共模設計，其射出成型條件及參數如表 8 所示。採用自製 ABS+20PC/Al-Flake 之金屬化塑膠粒，在射出成型前須將金屬化塑膠粒置於 85°C 之乾燥箱內烘乾四小時，使其金屬化塑膠粒含水吸收量在 0.04% 以下。射出時需特別注意充填壓力之均勻性。

5-3.3 電腦風扇蓋

其射出成型條件及參數如表 9 所示。採用自製 ABS+20PC/Al-Flake 之金屬化塑膠粒，在射出成型前須將金屬化塑膠粒置於 85°C 之乾燥箱內烘乾四小時，使其金屬化塑膠粒含水吸收量在 0.04% 以下。

5-3.4 CD-ROM 遮飾面板

其射出成型條件及參數如表 10 所示。採用自製 ABS+20PC/Al-Flake 之金屬化塑膠粒，在射出成型前須將金屬化塑膠粒置於 85°C 之乾燥箱內烘乾四小時，使其金屬化塑膠粒含水吸收量在 0.04% 以下。

5-3.5 CD-ROM 前面板

其射出成型條件及參數如表 11 所示。採用自製 ABS+20PC/Al-Flake 之金屬化塑膠粒，在射出成型前須將金屬化塑膠粒置於 85°C 之乾燥箱內烘乾四小時，使其金屬化塑膠粒含水吸收量在 0.04% 以下。

5-3.6 無線電之天線蓋

其射出成型條件及參數如表 12 所示。採用自製 ABS+20PC/Al-Flake 之金屬化塑膠粒，在射出成型前須將金屬化塑膠粒置於 85°C 之乾燥箱內烘乾四小時，使其金屬化塑膠粒含水吸收量在 0.04% 以下。

5-4 金屬化塑膠表面塗裝

本研究之塗裝方法係採用靜電塗裝法；其製程為利用空氣法或無空氣法使塗料微粒化，此時以高壓靜電荷施於塗料粒子，於是此帶電的粒子被待塗裝塑膠零件所吸著。靜電塗裝人工省，塗料利用效率高，生產利潤亦大。塑料在塗裝之前必須先使之帶靜電，方法是在塑膠中配入導電性添加劑或將塑件塗電液。操作時將微粒化之塗料餵入迴轉盤或迴轉鐘，因離心力作用而流向邊緣，惟並不均勻分散。此時對盤或鐘施以強負電荷。當帶強正電的待塗裝塑件靠近時，即吸引盤或鐘上之塗料粒子。此法效率甚高惟對於帶凹部之塑件或形狀複雜之塑件，可能需重覆接觸始完成塗裝。設備有手動式和自動式，塗裝回數視製品與塗膜性能要求而定。

5-5 遮蔽及機械性質分析

5-5.1 EMI 遮蔽性質 (EMI Shielding Effectiveness)

依 ASTM D4935-89 Coaxial Transmission Test 而建立的測量法。試片規格及測量法如圖 14 所示；試片置於專門設計的同軸夾具之內，外極之內，此一電極夾具處於信號源和接受器中間。信號從信號源向接收器發射，有試片的信號功率與沒有試片的信號功率之比為試片的

遮蔽效率。本研究委託工研院量測中心進行測試，量測頻率從30MHz~1500MHz，每一數據取三組作平均值。測試設備規格如下：

1. 訊號追蹤產生器(Tracking Generator) Model: HP 8364 A
2. 頻譜分析儀(Spectrum Analyzer) Model: HP 8566 B
3. 數位功率計(Digital Power Meter) Model: HP 438 A
4. 衰減器(Attenuator) Model: HP 8491B 6Db

5-5.2 拉伸強度試驗 (Tensile Strength)

依照 ASTM D638 規格，製成啞鈴形(dumb bell)試片，其規格如圖 15 所示。使用弘達儀器 Model: HT-9102 之萬能拉伸試驗機於室溫下進行測試，夾頭速率 5 mm/min，每一數據取三組作平均值。

5-5.3 衝擊強度試驗 (Impact Strength)

依照 ASTM D256 規格如圖 16 所示；試片厚度 12.7mm，使用台大材料所 Custom Scientific Instruments Model: CS-137X Izod Type，V 型凹槽切口衝擊試驗機於室溫下進行測試。每一數據取三組求其平均值。

5-5.4 熱變形溫度試驗(HDT)

實驗裝置根據 ASTM D64 如圖 17 所示；首先將試片(L 127 mm×W 7 mm×t13 mm)放置於兩支撐端，中央放置重量測試桿，使其施加於試片上的彎曲應力達到 18.5kg/cm²，以每分鐘 2±0.2℃的升溫速率，使試片

的溫度上升，並量測試片中間段彎曲至 0.254mm(0.1inch)時之溫度。進行加溫變形試驗時，試片之寬度及厚度為已知，則測試桿所加之荷重可由下式求得：

$$p = 2\sigma bh^2 / 3L$$

式中，P：所需之荷重 (KN 或 kgf)

σ ：標準負載 (根據 ASTM 規定，可選用 455kpa 或 1820kpa 之任何值)

b：試片之厚度 (m 或 cm)

h：試片之寬度 (m 或 cm)

L：兩支點間之距離 (m 或 cm)

每一數據取三組作平均值。

5-6 表面性質測試

本實驗之表面性質測試委託工業技術研究院工業材料所(測試報告如附件 B 所示)；試片為直徑 130 mm，厚度 3 mm 之圓盤；測試項目包括：加速耐候試驗、橫溫橫濕試驗、漆膜衝擊試驗及漆膜附著力測試。

5-6.1 加速耐候試驗

依據 ASTM G 53-91 規範進行試驗；試驗機型為 Q-PANEL Company QUV/SPRAY 如圖 18 所示，試驗時間為 120 小時。加速耐候試驗尚包括光澤衰減率試驗，依據 ASTM D23 規範期測試儀器為 DRLANGE-REF03

如圖 19 所示；及色差值試驗，依據 ASTM D2244 規範測試儀器為 MINOLTA 508D 如圖 20 所示。

5-6.2 恆溫恆濕試驗

依據 ASTM D 2247-92 規範進行試驗；試驗機型號為 K.SONINS TECH.CORP.LABTEK P-9000 恆溫恆濕機如圖 21 所示。試驗槽溫度 38 ± 1 °C，相對溼度 100%，試驗時間 120 小時。

5-6.3 漆膜衝擊試驗

依據 ASTM D 2794-92 規範進行試驗，試驗機型號為 ERICHSEN MODEL 304；衝擊完成後並以 OLYMPUS-BH2 顯微鏡(如圖 22 所示)觀察漆膜厚度。

5-6.4 漆膜附著力試驗

依據 ASTM D 3359-92a 規範進行試驗(即方格刮刀試驗)；方格試驗刮刀型號為 Sheen, Cross Hatch Cutter；將漆膜刮至可見塑膠基材，再利用 3M 測試膠帶進行剝離測試(Peel Test)，判斷漆膜剝離狀況其判斷標準如表 13 所示。

六、結論與建議

6-1 金屬化塑膠遮蔽及機械性質分析

6-1.1 EMI 遮蔽值

本研究採用 $25\mu\text{m}$ 之鋁鱗片，寬度為 18mm ，3 層收斂後與塑膠基材覆合射出成型。在頻率為 $30\text{MHz}\sim 1000\text{MHz}$ 測量其遮蔽效應，其遮蔽值介於 $33\text{ dB}\sim 20\text{ dB}$ 之間如圖 23 所示，效果明顯較優於 $18\mu\text{m}$ 厚度之遮蔽值(約為 $30\text{ dB}\sim 15\text{ dB}$)如圖 24 所示。其原因係因 $25\mu\text{m}$ 之試片其體電阻值較小，同時減少其搭接阻礙，提升形成導電網路之機會。同時在高頻約 20dB ；低頻狀況下約為 33 dB 。其原因係為塊狀集結易在成形流動中翻轉，使鋁鱗片在基材呈現較多角度的分布，因此有助於在低頻多重反射之貢獻；而高頻則因展弦比短、導電網路不易形成，因而遮蔽值較小。

6-1.2 拉伸性質

不同鋁鱗片寬度及熔膠溫度之拉伸性質將各有所異如表 14 所示；由拉伸試片基地鋁鱗片之分布及觀察斷面可以發現，使用 210°C 熔膠溫度其拉伸性質較好，其原因係由於 210°C 時鋁鱗片與塑膠基材間鍵結較佳；熔膠溫度若提升至 270°C 則因高溫劣化高分子機性，使得界面鍵結變小，降低拉伸性質。

6-1.3 衝擊性質

由於鋁鱗片寬度之不同，其衝擊性質將有所差異如表 15 所示。由本研究中可以發現 210°C 熔膠溫度之衝擊值較 270°C 熔膠高。其原因係由於 210°C 熔膠溫度，分布較為分散。因此當 crack 前進時，吸收較大

破斷力量、阻礙機會增大，因而提昇其衝擊值。270℃熔膠溫度則因鋁鱗片展弦比長，在模流過程中受到試片形狀限制因素，造成熔膠內鋁鱗片的噴流堆積，使得在凹口處的 crack 前進時容易沿鋁鱗片堆積界面處順向破斷，降低衝擊值，同一寬度中，衝擊值相差不大。

6-1.4 熱變形溫度

從本研究中可以發現 HDT 值與鋁鱗片寬度及熔膠溫度無關如表 16 所示。其原因係由 HDT 與鋁鱗片分散性和熱傳導係數有很大的關係。當鋁鱗片含量為 27wt%時，未達其臨界含量，均無法使鋁鱗片有效搭接。所以熱傳係數大致相同。基於此因素考量，故 HDT 值與鋁鱗片寬度及熔膠溫度無關。

6-2 金屬化塑膠表面性質分析

6-2.1 加速耐候試驗

測試結果參閱附錄 B 中表一，其測試項目包括光澤衰減率及色差值；其中在光澤衰減方面並無衰減現象發生；然而色差值 $\Delta E=11.67$ 存在相當大之色差，其原因為測試時並無提供標準色板作一比較，故在認知上有一較大差異；然而由測試報告中我們可以得知其耐候狀況尚屬良好。

6-2.2 恆溫恆濕試驗

測試結果參閱附錄 B 中表二；試片經過 120 小時試驗後，其塗膜

表面並無起泡剝離現象產生；所以，該金屬化塑膠成型試片之表面塗裝結果，對於溫度及溼度之變化有其一定之抵抗能力，不至於因為外在環境而造成表面塗層產生不良的變化。

6-2.3 漆膜衝擊試驗

測試結果參閱附錄 B 中表三；其衝擊值為 4in-lb；此值有明顯偏低的現象，由圖 25 可以清楚的看出衝擊位置塗膜並未剝離，而是由於基材產生破裂凸起；這是因為塑膠基材中若要求有足夠防電磁波之能力，其鋁鱗片之添加量需要較高，因此造成塑膠基材本生衝擊強度降低，所以導致在金屬化塑膠基材已被沖錘擊破時，其塗膜層依然附著於塑膠基材上。

6-2.4 漆膜附著力試驗

測試結果參閱附錄 B 中表四；其附著力達 5A 等級(判定標準如表 13 所示)為完全無剝離現象如圖 26 所示；由此可以更加確認其塗膜附著力有不錯之效果，因其在進行百格刮刀試驗後結果表面並無剝離現象發生；其原因為金屬化塑膠表面常有浮纖問題，造成較不平滑之接觸面，故有較大之表面粗造度以提高與漆膜之附著力。

6-3 金屬化塑膠射出成型分析

6-3.1 鋁鱗片分散性

由於本研究係採用自行研發製作之金屬化塑膠粒，鋁鱗片尺寸為

寬 18mm、厚度為 $25\mu\text{m}$ 之鋁箔條，經 Patch 為 0.5mm 之滾刀切開後再與塑膠復合。於射出成型時，因有鋁鱗片混煉於熔膠中，造成相當大阻力。加上成品設計時，由於結構之關係，很難保持產品外觀之一致性，故於較薄處易造成鋁鱗片之堆積現象。當熔膠通過澆口進入模穴時，鋁鱗片會被衝擊堆積至注入口較遠端，或轉角處。所以金屬化塑膠之成型鋁鱗片分散性是一重要問題。

6-3.2 射出成型之表面問題

由於金屬化塑膠其目的在於電磁波之遮蔽效果，所以必須添加足夠之鋁鱗片。成型時導致成型品之外觀面有浮籤現象；又因鋁鱗片與 ABS 之熱收縮係數不同，造成表面不平整性。因此，解決產品成型問題仍是此種金屬化塑膠材料必須努力之目標。

6-3 尚待完成之工作

1. 本研究預計將利用雙層射出成型方法以解決金屬化塑膠製品表面問題，並增進產品之耐振及耐衝擊性，藉此提升產品之附加價值。
2. 本研究將進一步探討金屬化塑膠粒之製作，利用現有金屬化塑膠粒之生產設備加以設計改良，以生產具有防電磁波干擾之橡膠粒。
3. 進行金屬化橡膠粒之射出成型、及性質測試。
4. 金屬化塑膠複合橡膠之雙層射出成型及性質探討。

5. 雙層射出成型中，其接著面間表面粗度對其接著力之影響。

七、參考文獻

- 1.K.K. Chwala , “Composite Material Science and Engineering”,Chapter 7.
- 2.J.M. Crosby and J.E. Theberge , “Thermoplastic Composites for Electrostatic Dissipation” , 35th Annual Technical Conference , Society of the Plastics Industry , Inc. , 1980.
- 3.劉文隆 , ”複合材料電磁遮蔽膠粒之製作與加工”材料與社會 , 第 70 期 , 1992 , PP.63-69 。
- 4.M.T. Kortschot and R.T. Woodhams , “Electromagnetic Interference Shielding with Nockel-Coated Mica Composites” , Polymer Composites , Oct.No.4 , PP.296-232 (1985).
- 5.C.P. Stroms , “Metallizing for EMI/RFI Shielding”Metal Finish , Feb.,P.47 (1983).
- 6.鄭玉珍 , ”導電高分子現況” , 化工資訊 , Pp.72-77 (1992).
- 7.Lin Li and D.D.L. Chung , “Effect of Viscosity on the Electrical Properties of Conducting Thermoplastic Composites Made by Compression Molding of A Powder Mixture” , Polymer Composites , December , Vol.14 , No.6 , PP467-472 (1993).
- 8.Chen-Chi M.Ma and A.T.Hu and D.K. Chen , “The Processability , Electrical And Mechanical Properties of EMI Shielding ABS Composites” , Polymer & Polymer Composites , Vol.1 , No.2 PP.93-99 (1993)
- 9.J.Martinsson and J.L.White , “Characteristics of Thermoplastics

- Containing Electrically Conducting Asymmetric Pasticles: Anisotropic Electrical Conductivity of Injection Molded Parts and Extrusion Behavior", Polyme Composites, October, Vol.7, No.5, PP302-314 (1986)
10. L. A. Gettler, R. I. Leib and A. J. Lambright, Rubber Chem. Technol. , Vol. 52, PP. 838 (1981)
11. C. Y. Ma, J. L. White, F. C. Weissert and K. Min, J. , Composites , Vol. 6, PP. 215 (1985).
12. C. Y. Ma, J. L. White, F. C. Weissert, A. L. Isayev, N. Nakajima and K. Min, Rubber Chem. Technol. , Vol58, PP. 815 (1985).
13. J. L. White, L. Czarnecki and H. Tanaka, Rubber Chem. Technol. , Vol. 53, PP. 823 (1980).

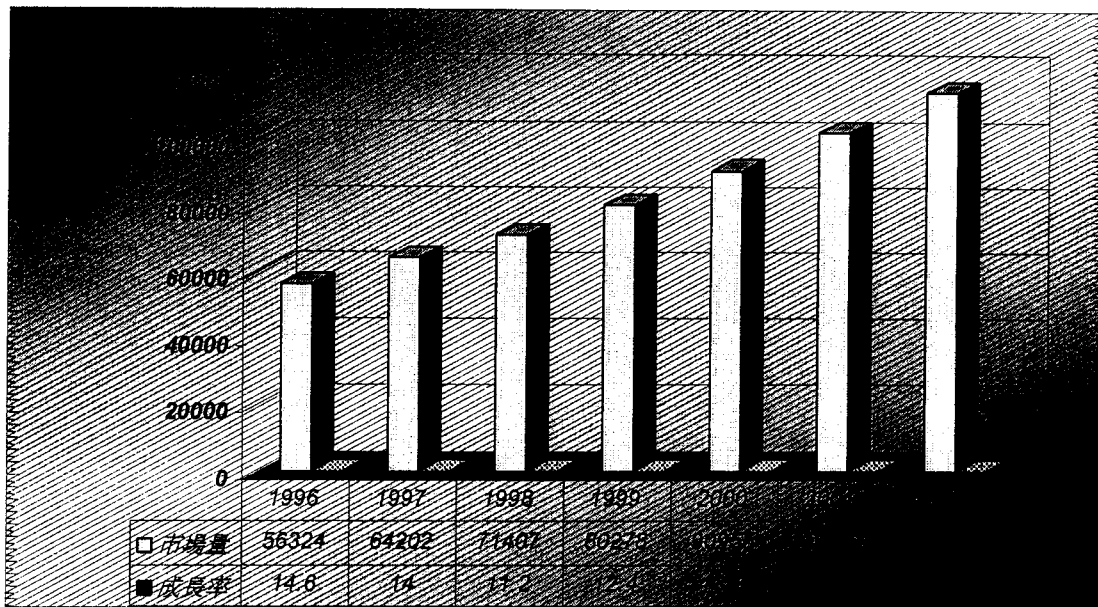
表 1、世界各國之防電磁干擾管理法規

國別 CISPR	Ignition Systems PUB 12	ISM PUB11	ELECTRIC APPLIANC E PUB 14	Radio TV PUB 13	Fourescent Lenp end Lumineries PUB 15	Solic State Control	Computer Products PUB 22
澳洲	AS/NZS 3584	DR 73117	AS 1044	AS 1063		AS 1054	SMA
加拿大	SOR 75-629 CSA 108-4	SOR 163- 455	CSA 106.5.4			CSA22.4 V.D. 1054	CSA C 108.8
東歐各國	CSN 34- 2878	CSN 34- 2865	CSN 34- 2860	CSN 34- 2870	CSN 34- 2850		
日本	Jap. PTT Recomm	Radio Equip Reg.No.65	Law No.234	JRTC Recomm.	Law No.234		VCCI
挪威	Nor Reg. For Motor vehicles No.43/63M	NEMKO 862.171 CIR.22/74 13/75	NEMKO 502.167 CIR.23/74	NEMKO 661.77 CIR.8/75	NEMKO 301.173 CIR.21/74	NEMKO 665.168 CIR.13/71	
波蘭	PN.70 S- 76005	PN.71/E- 06208	PN-70/E- 06006	PN.71/T- 05208	PN- 78/PN.71/E- 06231	E-06218	
羅馬尼亞	STAS 6048/4-71	STAS 6048/4-71	STAS 6048/4-71	STAS 6048/4-71	STAS 6048	STAS 6048/4-71	
南非	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	
瑞士		ASE1001					
蘇聯	(Appare to use CISPR limits) GOST 14777						
美國	SEJ551C SAEJ113	FCC PART 18		FCC PART 15			FCC PART 15J
中華民國	CNS 13438						BCIQ
歐聯 EC	89/336/EEC						EEC

表 2、電子資訊代表性產品

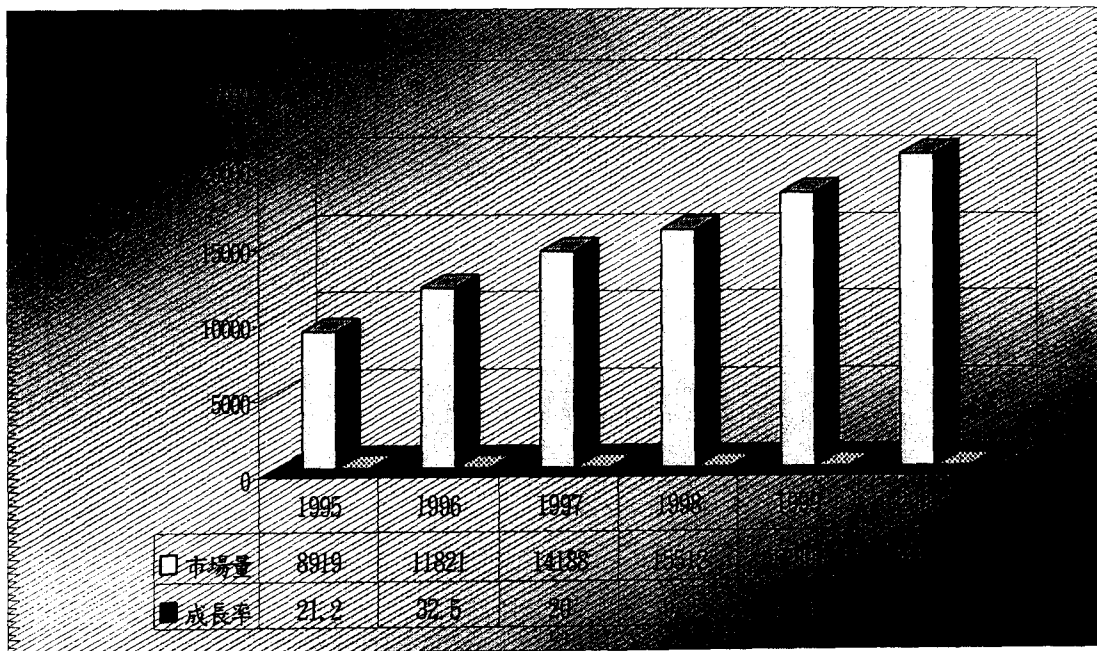
產 品 類 別	代 表 性 產 品
廣播接收機類	收音機、電視機、CATV converter 衛星接收器、HDTV
家電產品類	一般家電及電動工具、CD PLAYER、VCR、VCD
燈具類	日光燈安定省電器、數位控制燈具
電腦與周邊設備類	個人電腦、監視器、終端機、印表機、按鍵盤、掃描器
電話通訊類	電話機、答錄機、傳真機、數據機、小型交換系統 (PABK, KTS)
無線電通訊類	無線電對講機、有線電話無線主副機、汽車行動電話、個人無線通信網路
電源裝置類	交換式電源供應器、不斷電源供應器、可程式化電源供應器
運輸工具類	汽車或捷運系統用之控制、顯示儀器
工業科學類	超音波融接機、洗淨機、微波爐、工業用控制、顯示儀表、心律監視器、調整器
醫療產品類 (ISM)	脈搏監視器

表 3、全球桌上型個人電腦出貨量預測



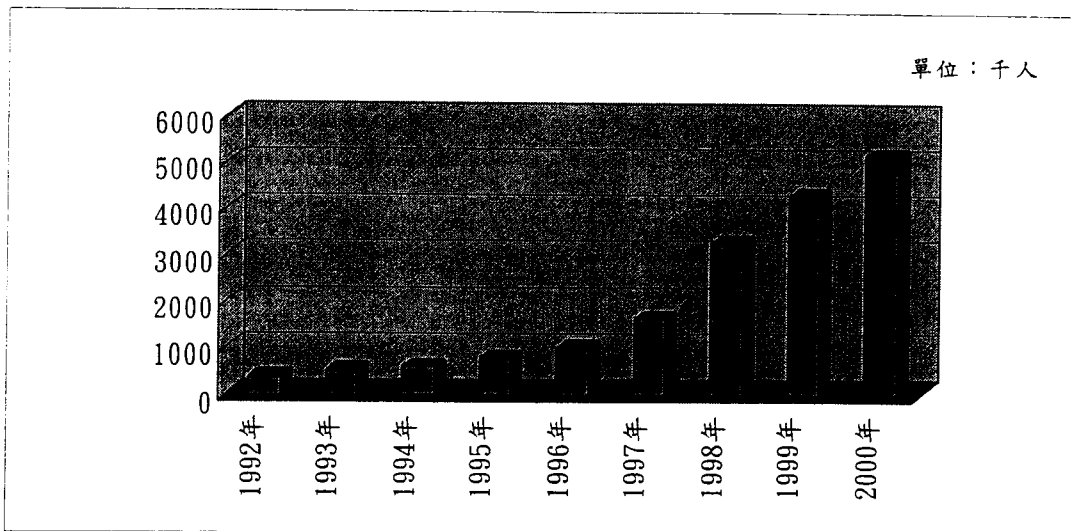
資料來源：IDC，MIC ITIS

表 4、全球筆記型電腦出貨量預測



資料來源：IDC，MIC ITIS

表 5、我國行動電話用戶數值預測



資料來源：IDC，MIC ITIS

表 6、目前世界有關塑膠外殼加入導電填充料之種類、價格及遮蔽效應見下表：

Fillers	Raw Materials Cost (\$/lb)	Typical Loading (%)	Additive Cost In \$/lb Of Compound	Average SE
Aluminum				
①Fiber	3.00 - 600	30	0.90 - 1.80	50db
②Flake	2.00 - 2.87	40	0.90 - 1.15	
③Powder	1.10	30	0.33	
④Coated Glass Fiber	3.00 - 600	30	0.90 - 1.80	
Carbon				
①Carbon Black	0.32	35	0.11	45db
②Furbace Black	0.55	30 - 40	0.17 - 0.22	
③Graphite Mat	2.40	35	0.84	
④Ketjenblack Ec	4.15	5 - 15	0.21 - 0.62	
⑤PAN (Graphite Fiber)	20.00	30	6.00	
Copper				
①Powder	2.50 - 3.50	35	0.88 - 1.23	40dB 35dB
②Coated Glass Fiber	2.57	30	0.77	
Nickel Coated Graphite Fiber	26.00 - 30.00	10	2.60 - 3.60	
Stainless Steel Fiber	36.00 - 45.00	5	1.80 - 2.25	

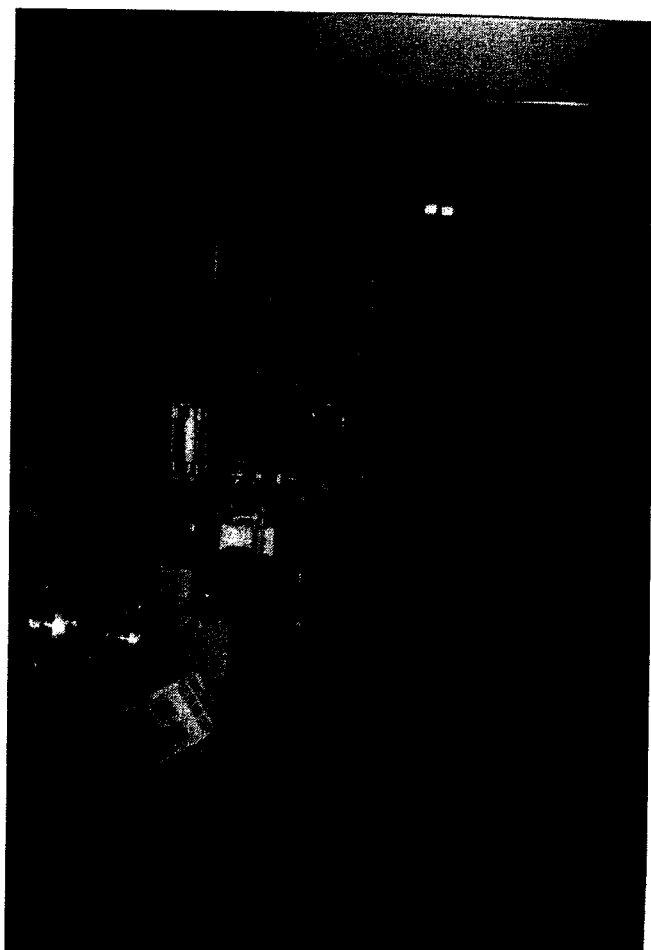


圖 1、金屬化塑膠生產線照片

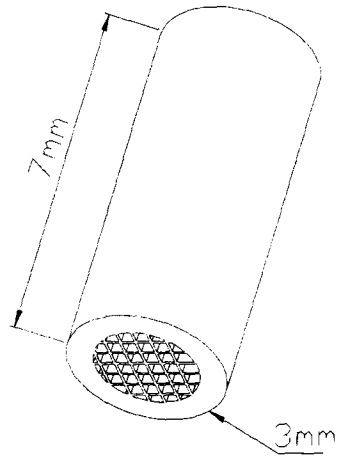


圖 2、25 μ m 金屬化塑膠粒示意圖

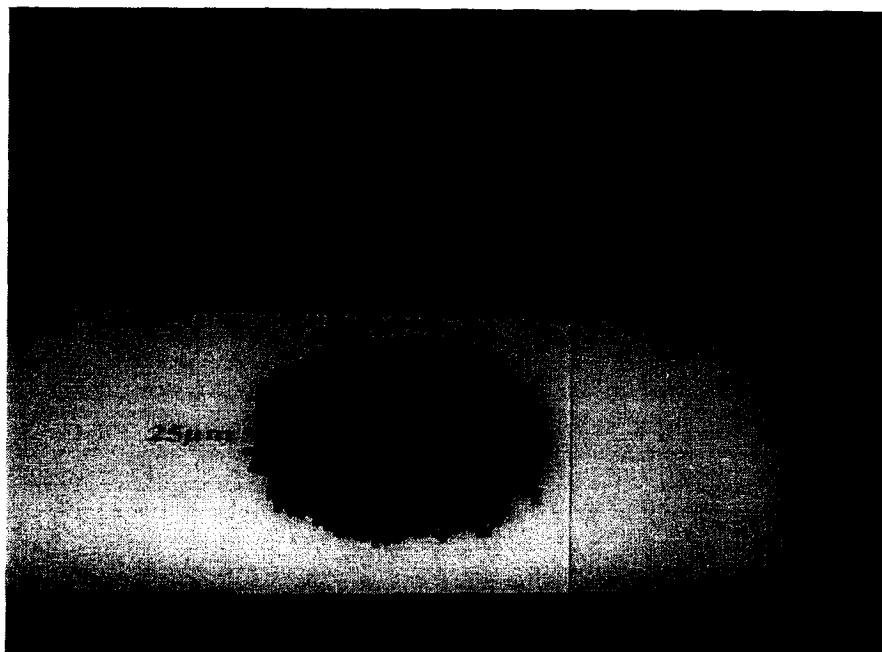


圖 3、金屬化塑膠粒照片

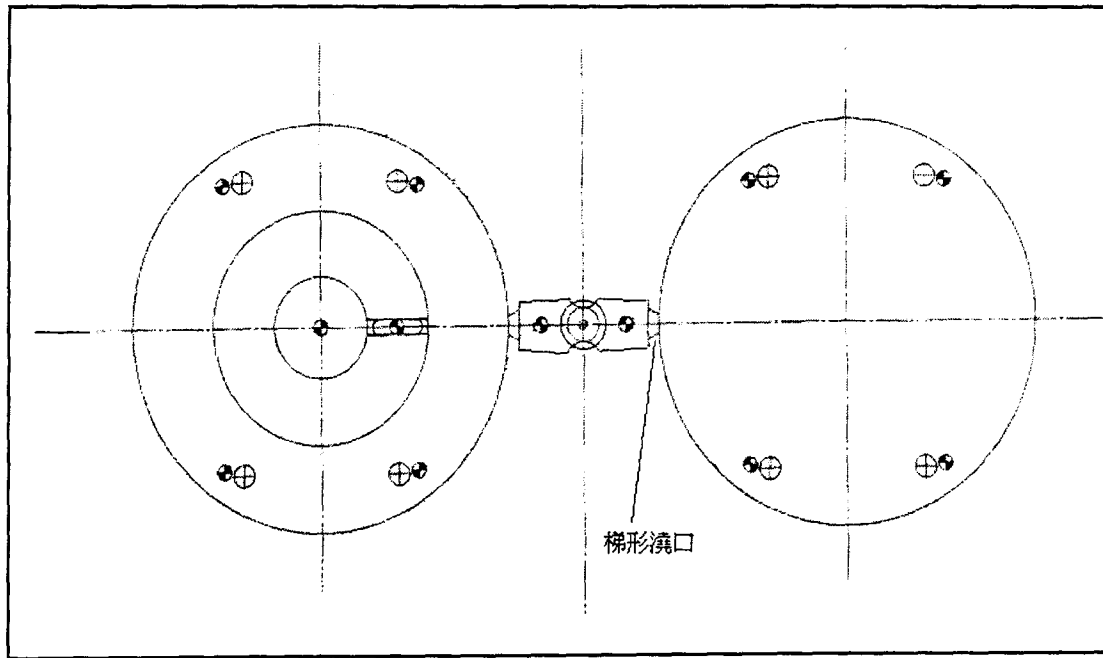


圖 4、直接進澆單一扇形澆口遮蔽試片設計圖

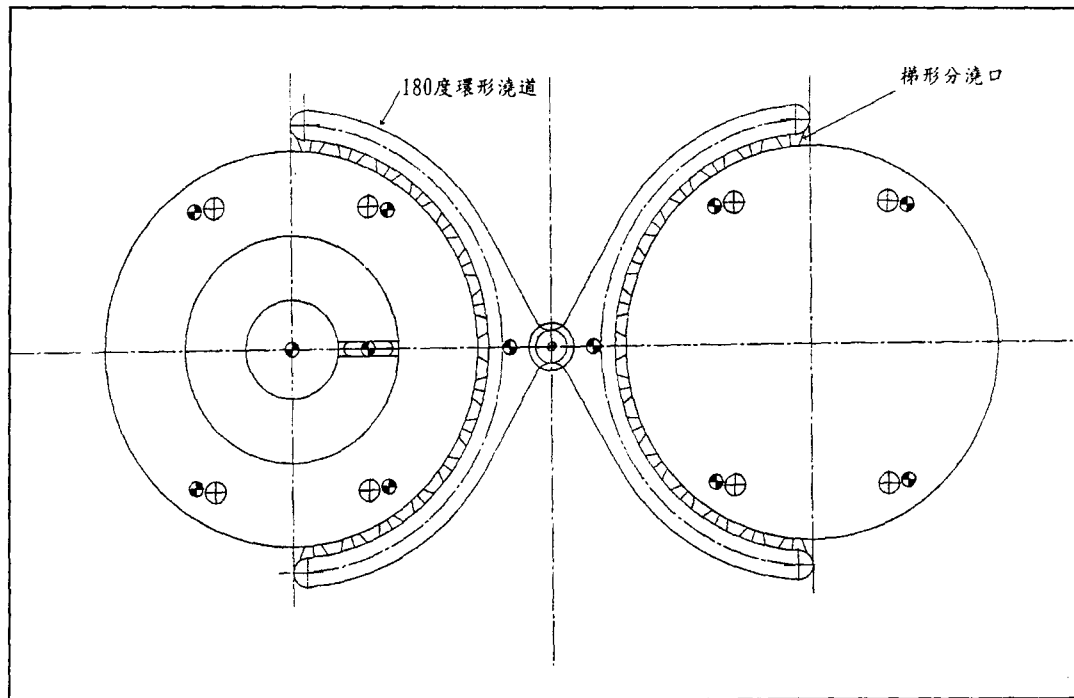


圖 5、複合式扇形澆口遮蔽試片設計圖

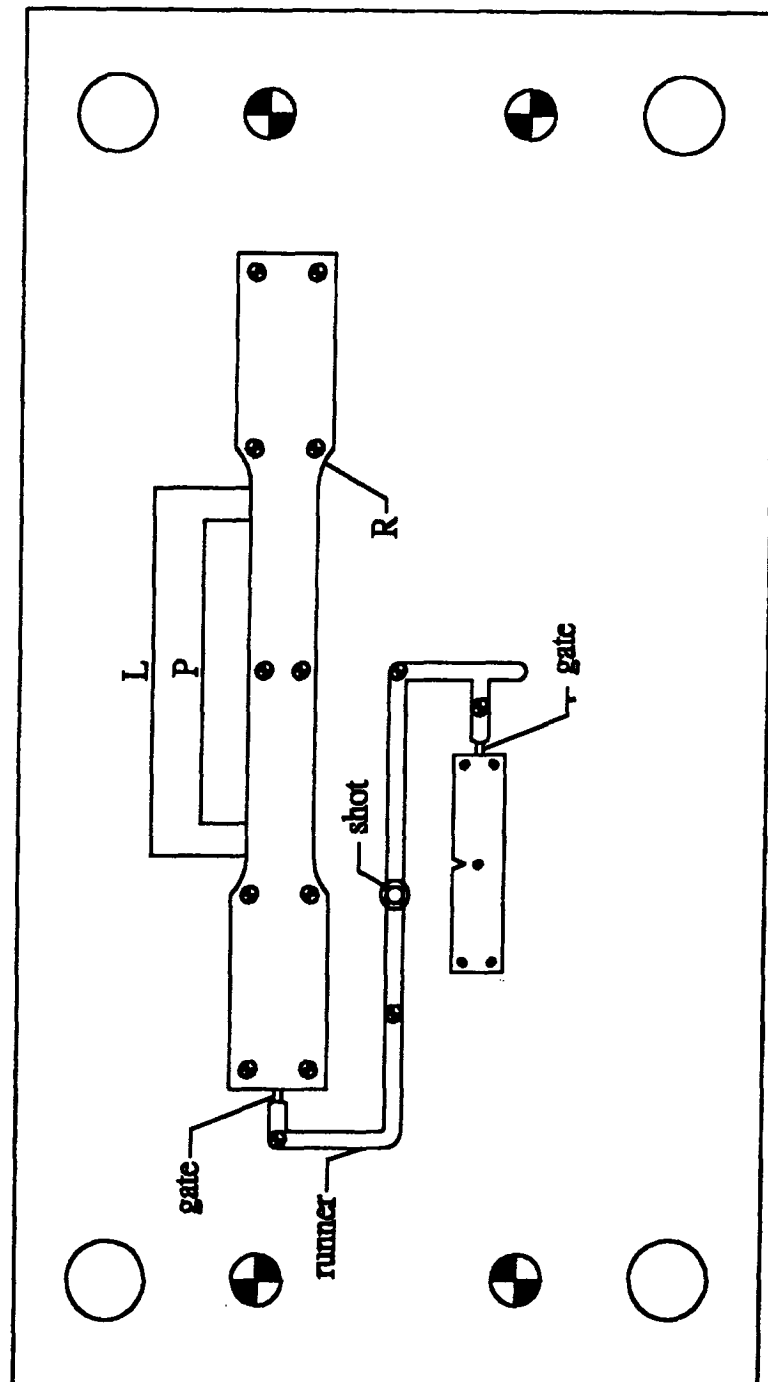


圖 6、拉伸試片及衝擊試片設計圖

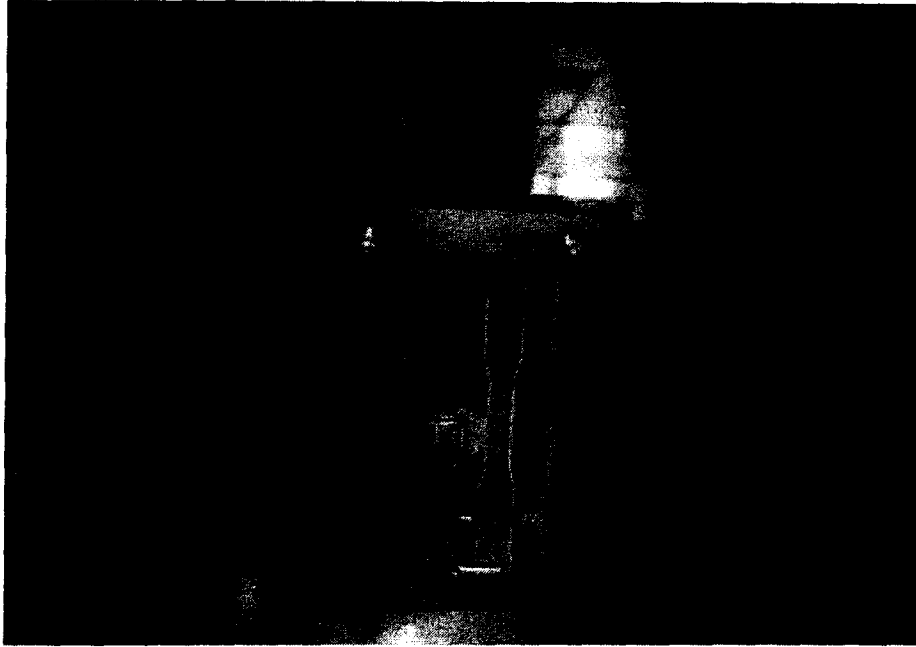


圖 7、拉伸及衝擊試片模具照片

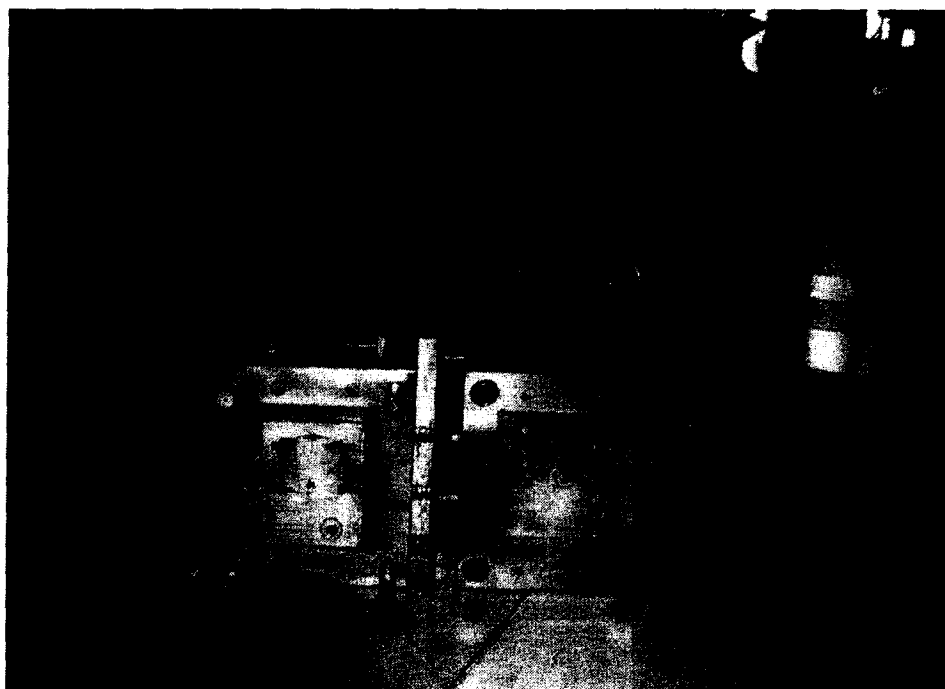


圖 8、電腦風扇蓋模具照片

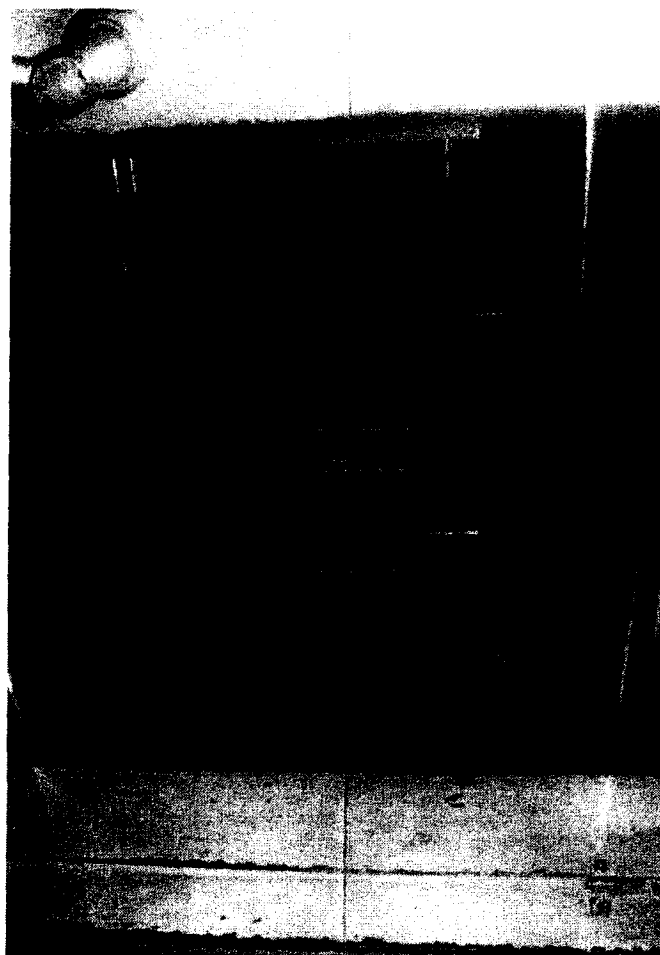


圖 9、CD-ROM 擋板模具照片



圖 10、CD-ROM 遮飾板模具照片



圖 11、無線接收器天線蓋模具照片

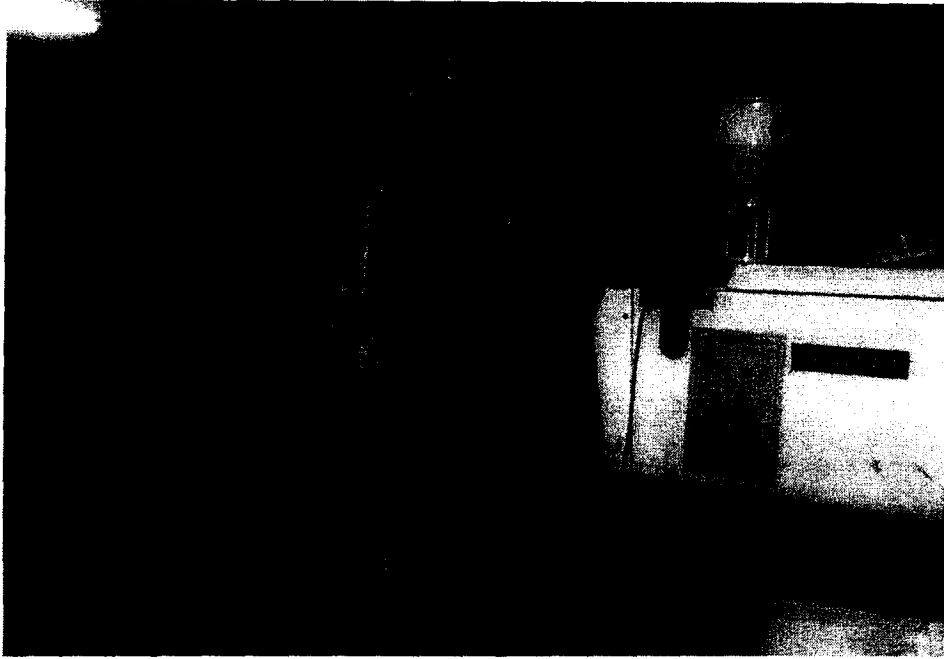


圖 12、射出成型機台照片

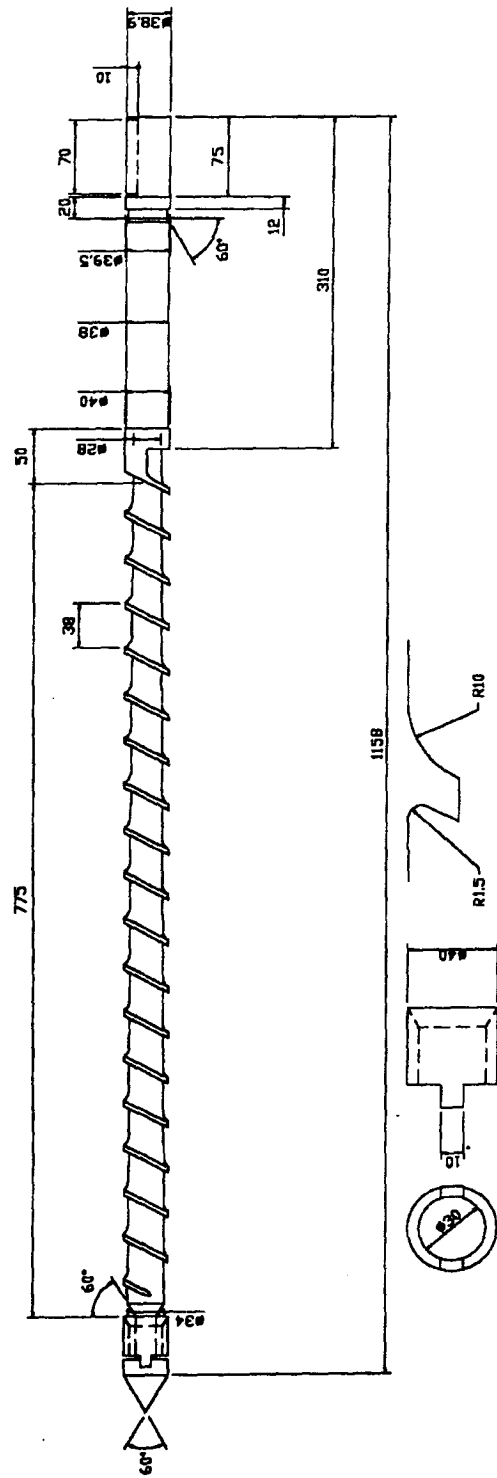


圖 13、三段式塑化螺桿設計示意圖

圖 2.4、第一種設計之三段式塑化螺桿設計圖

表 7、遮蔽試片射出成型條件

射出設定	保壓一	射出段
壓力(kg/cm ²)	30	100
時間(sec)	20	--
螺桿轉速(rpm)	10	45
射口溫度(°C)	200、240、270	200、240、270
模具溫度(°C)	80	80
射速(%)	--	18、25、35

表 8、拉伸及衝擊試片射出成型條件

射出設定	保壓一	射出段
壓力(kg/cm ²)	30	100
時間(sec)	20	--
螺桿轉速(rpm)	10	32
射口溫度(°C)	210、270	210、270
模具溫度(°C)	80	80
射速(%)	--	32

表 9、電腦風扇蓋射出成型條件

	保壓 1	射出 2	射出 1
位 置(mm)	450	900	--
壓 力(Kg/cm ²)	16	100	100
時 間(sec)	15	--	--
位 置(mm)	450	900	--
速 度(%)	10	25	16

料管區段	Nozzle	Front	Middle	Reat
成型溫度(°C)	250	245	235	230

表 10、CD-ROM 遮飾檔板成型條件

	保壓 1	射出 2	射出 1
位 置(mm)	400	800	--
壓 力(Kg/cm ²)	18	100	100
時 間(sec)	12	--	--
位 置(mm)	400	800	--
速 度(%)	10	28	16

料管區段	Nozzle	Front	Middle	Reat
成型溫度(°C)	260	250	245	240

表 11、CD-ROM 前面板成型條件

	保壓 1	射出 2	射出 1
位 置(mm)	400	800	--
壓 力(Kg/cm ²)	18	100	100
時 間(sec)	12	--	--
位 置(mm)	400	800	--
速 度(%)	10	28	16

料管區段	Nozzle	Front	Middle	Reat
成型溫度(°C)	260	250	245	240

表 12、無線接收器天線蓋成型條件

	保壓 1	射出 2	射出 1
位 置(mm)	350	600	--
壓 力(Kg/cm ²)	21	100	100
時 間(sec)	10	--	--
位 置(mm)	350	600	--
速 度(%)	10	30	18

料管區段	Nozzle	Front	Middle	Reat
成型溫度(°C)	250	245	235	230

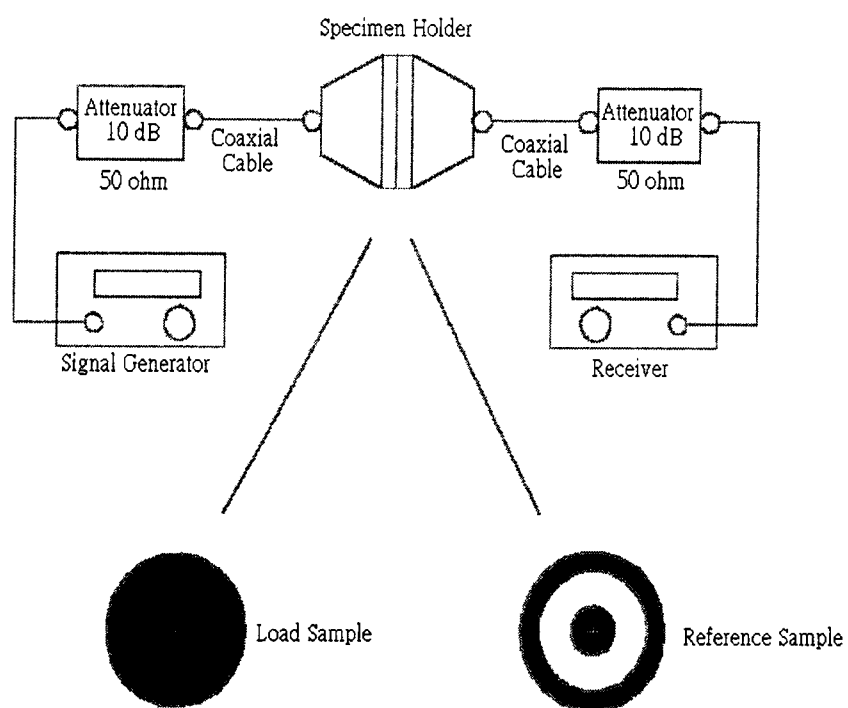


圖 14、遮蔽效應量測裝置示意圖

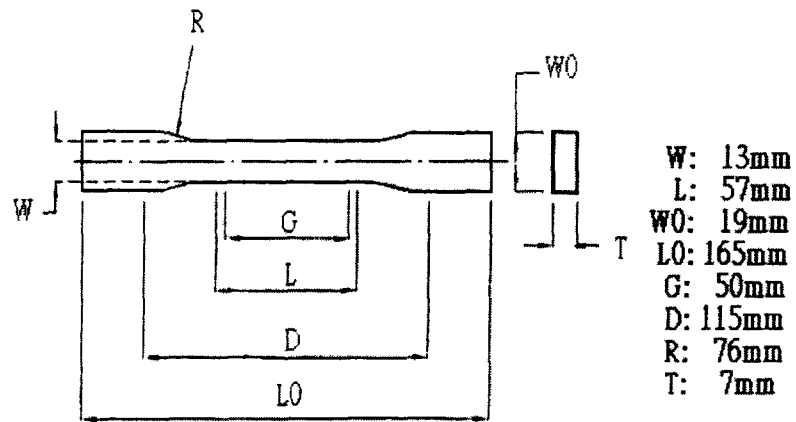


圖 15、拉伸試片示意圖

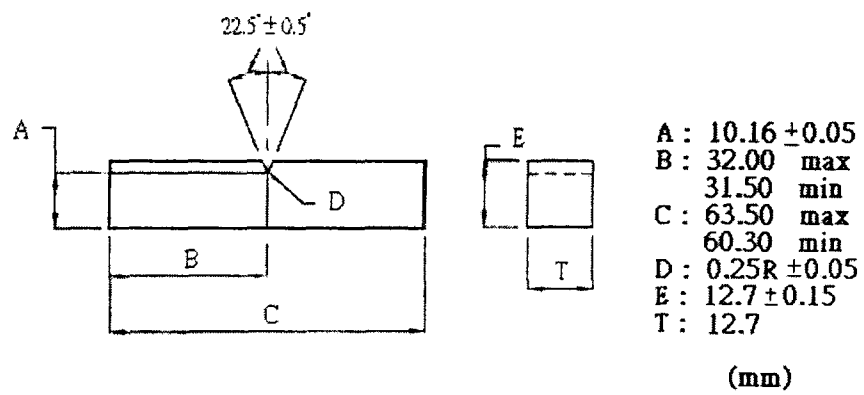


圖 16、衝擊試片示意圖

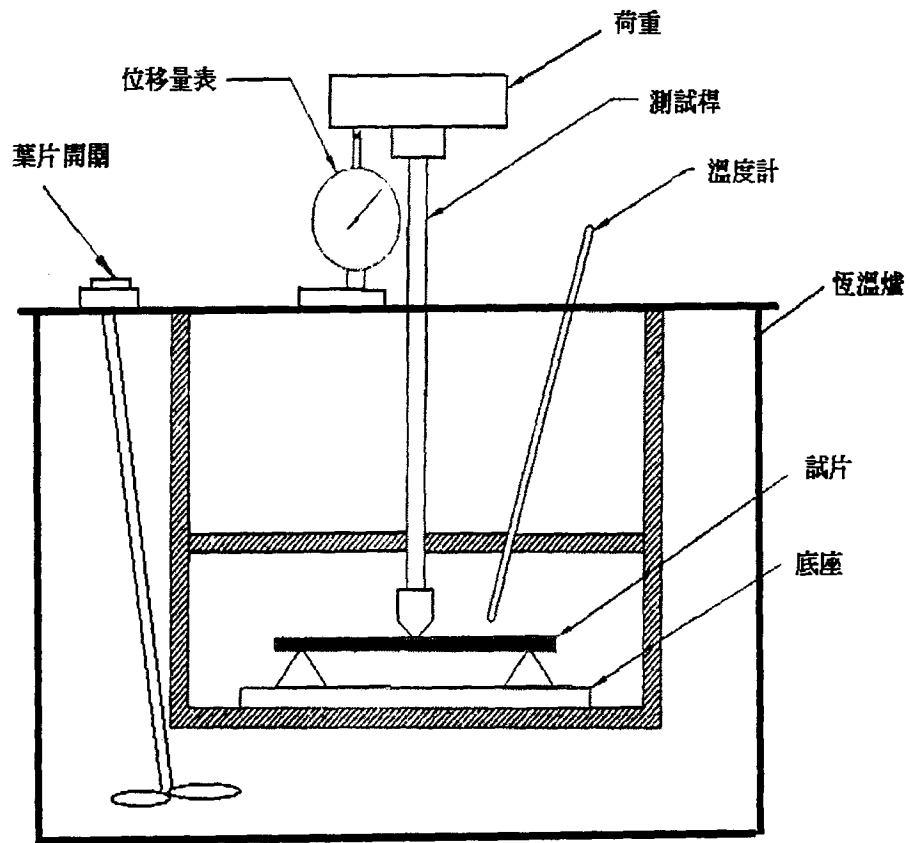


圖 17、體電阻量測裝置示意圖

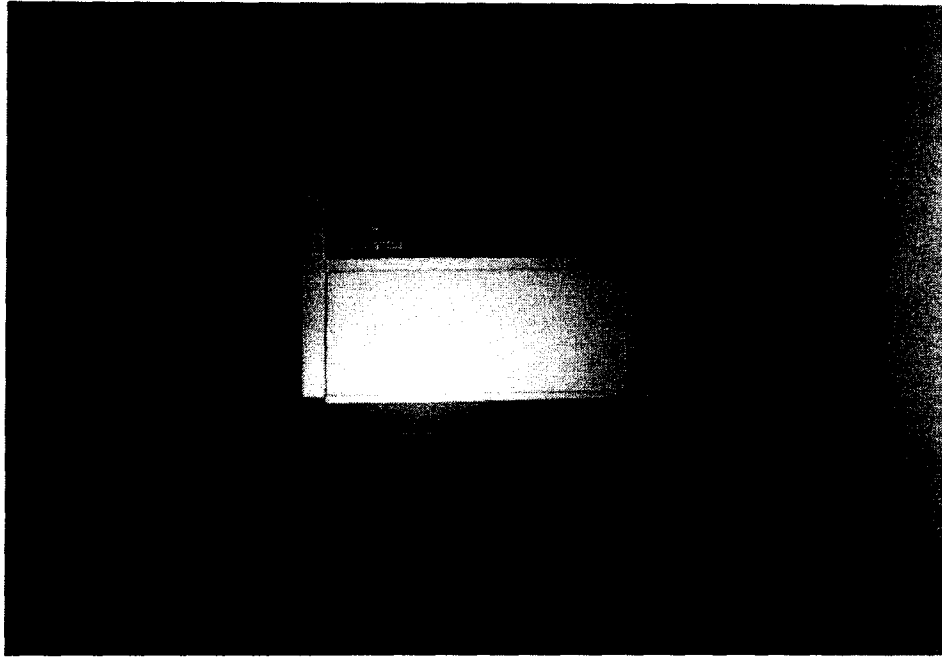


圖 18、加速耐候試驗機照片

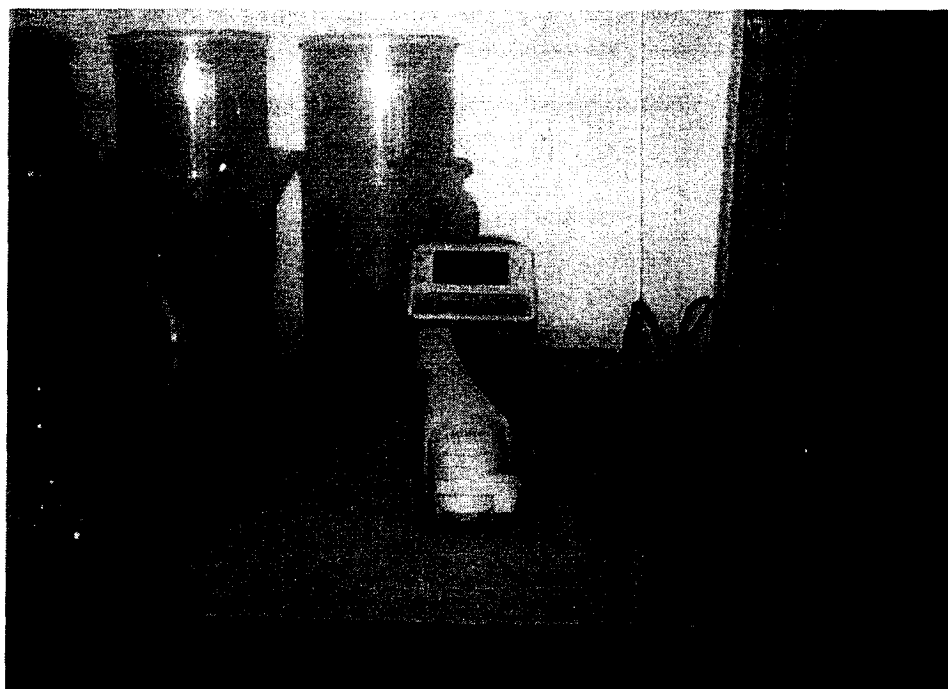


圖 19、光澤衰減率測試機照片

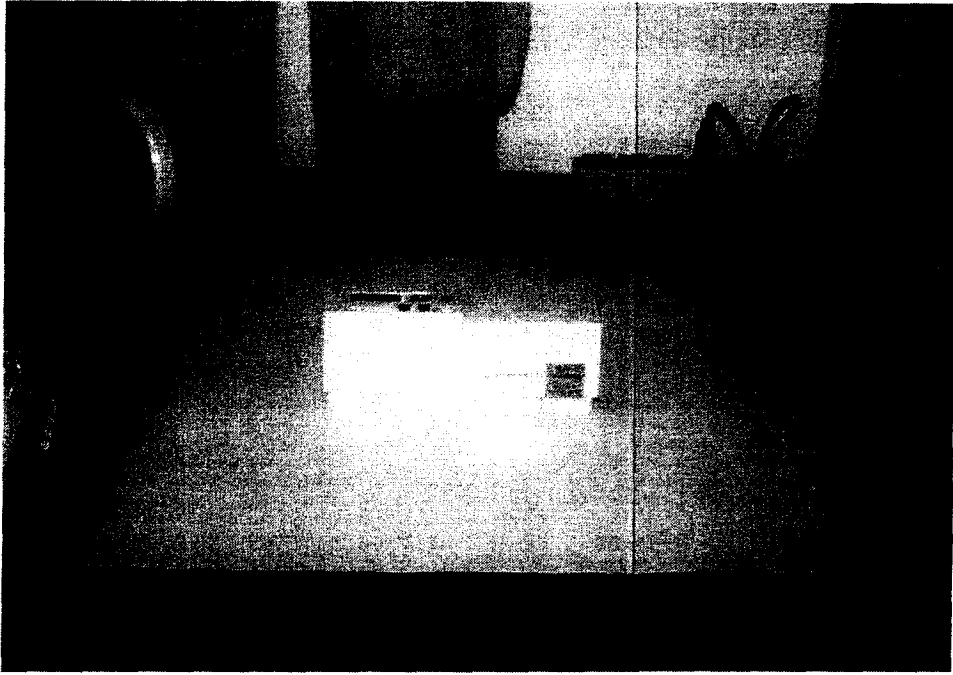


圖 20、色差值測試試驗機照片

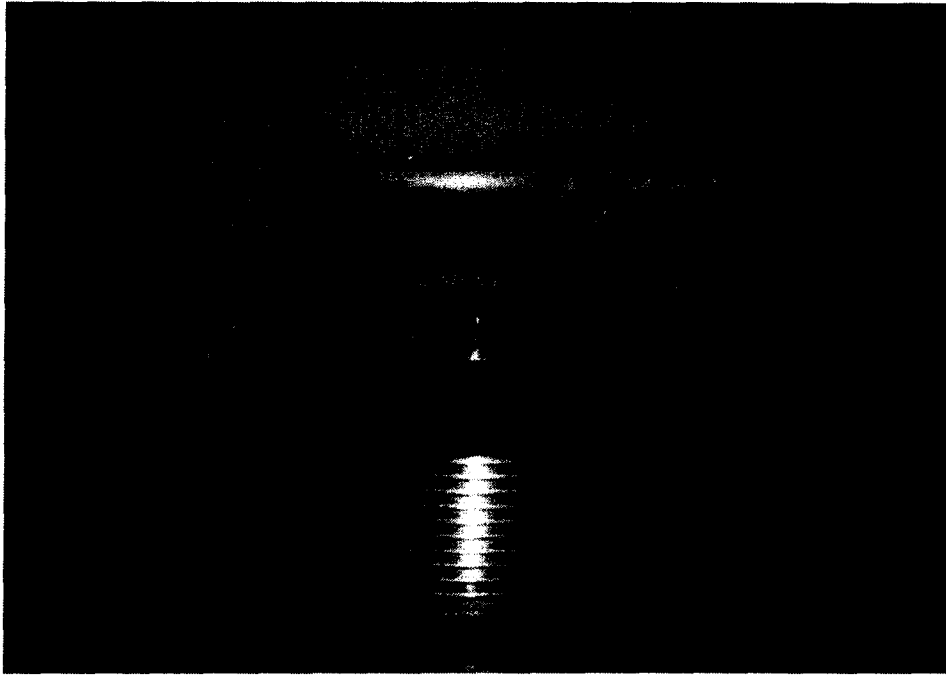


圖 21、恆溫恆濕試驗機照片

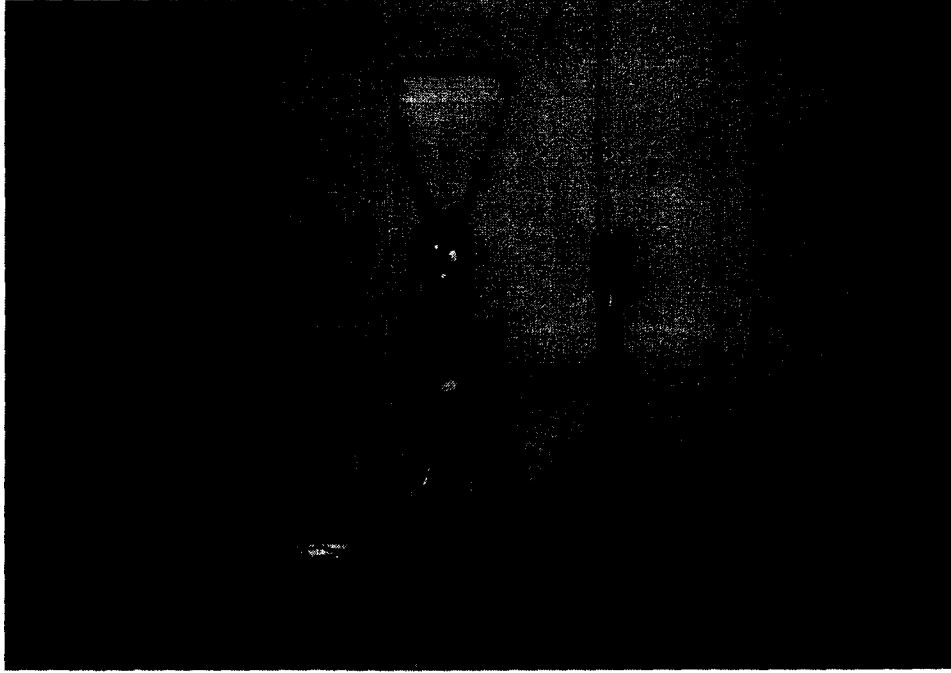


圖 22、OLYMPUS-BH2 顯微鏡照片

表 13、百格刮刀試驗判定標準

CNS, JIS	方格試驗之評定點數表	ASTM
評定點數	損傷狀態	評定分級
10	每一條割痕，兩邊平滑且細，割痕之交叉點以及正方形每一方格內無任何剝落現象。	5A
8	切割之交叉點稍微剝落，正方形每一方格無剝落現象而缺損部分之面積在總正方形面積之 5% 以內。	4A
6	割痕之兩側與交叉點有剝落，缺損部分之面積為總正方形面積之 5-15%。	3A
4	切割所引起之剝落寬度較廣，缺損部分之面積為總正方形面積之 15-35%。	2A
2	由於切割所造成之剝落寬度較評定為 4 點者更廣，缺損部分之面積為總正方形面積之 36-65%。	1A
0	剝落面積為總正方形面積之 65% 以上者。	0A

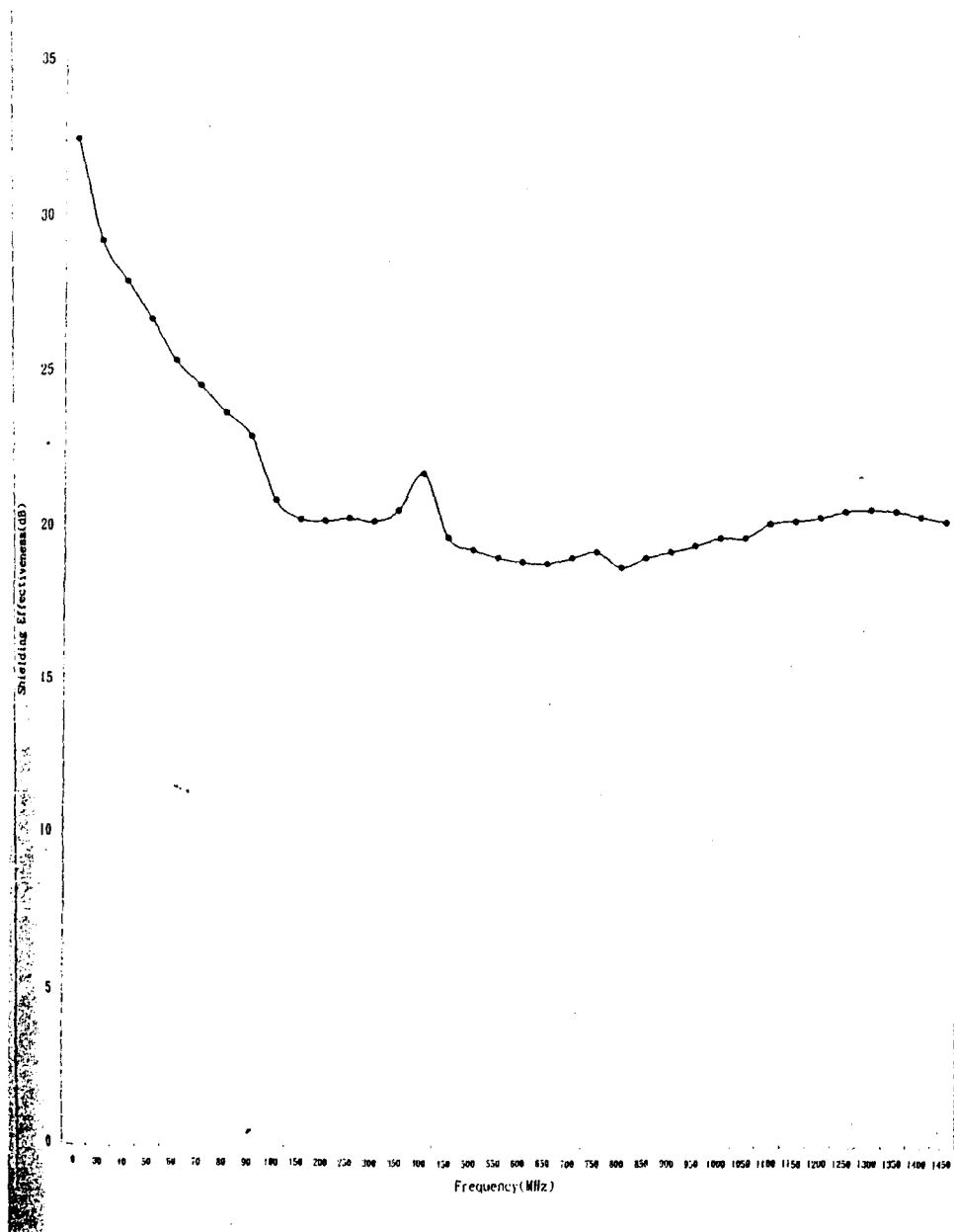


圖 23、0.5mm/25 μ m 鋁鱗片遮蔽效應值

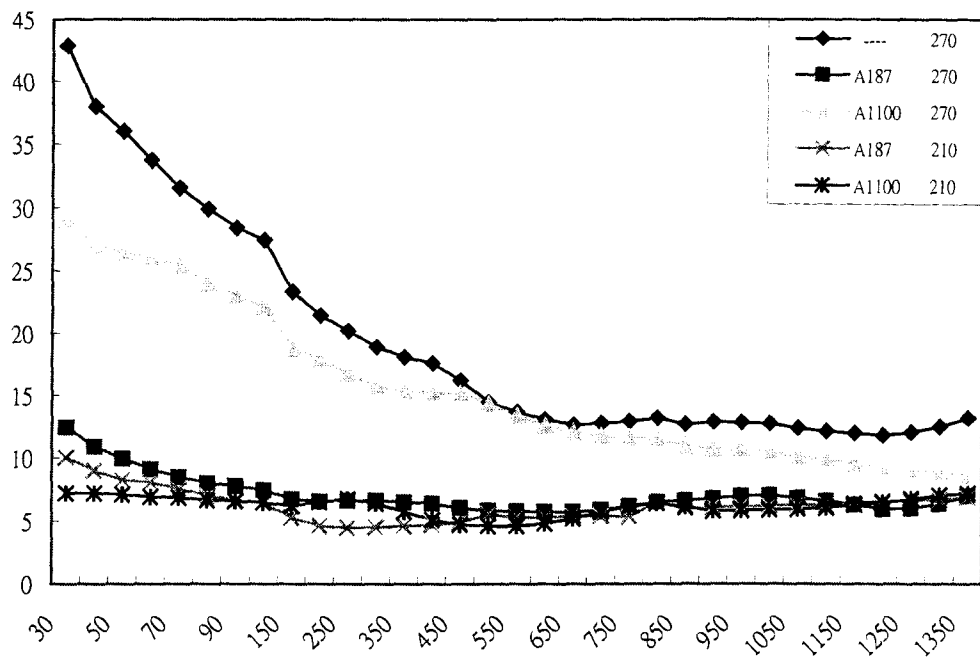


圖 24、0.5mm/18 μ m 鋁鱗片遮蔽效應值

表 14、拉伸性質

成型溫度 鋁鱗片 寬度(mm)	σ_y (Kgf/mm ²)	UTS (Kgf/mm ²)	σ_f (Kgf/mm ²)	σ_y (Kgf/mm ²)	UTS (Kgf/mm ²)	σ_f (Kgf/mm ²)
	210°C			270°C		
0.5	--	--	--	2.29	3.42	2.41
	3.54	3.98	3.94	3.56	3.67	3.63
	3.93	4.24	4.22	3.53	3.55	3.53
原 材	3.65	5.43	4.52	3.53	5.12	3.53

表 15、衝擊性質

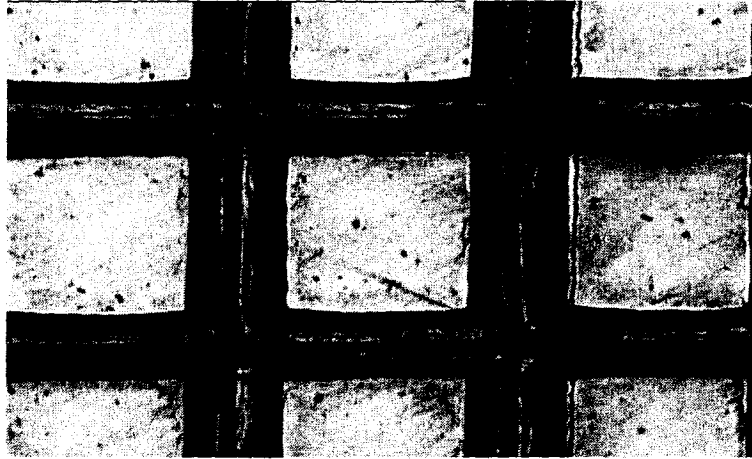
鋁鱗片寬度 (mm)	$\Delta E/L$ (J/m)	$\Delta E/L$ (J/m)
	210°C	270°C
0.5	----	138.6
	136.7	118.6
	153.9	115.6
原 材	130.2	97.5

表 16、熱變形溫度

鋁鱗片寬度 (mm)	HDT($\pm 1^{\circ}\text{C}$)	HDT($\pm 1^{\circ}\text{C}$)
	210°C	270°C
0.5	-----	132
	133	132
	130	128
原 材	121	116



圖 25、漆膜衝擊後試片照片



未撕裂



撕裂後

圖 26、百格刮刀測試前後照片

[附錄 A]-金屬化塑膠生產線專利

A7
B7

五、發明說明 (/)

本發明係關於一種能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法。

習知製造金屬化塑膠粒以模製成能屏蔽電磁波干擾 (EMI) 之方法有如美國專利第 5,531,851 號所揭示者，彼法為於各塑膠粒內沿著其縱軸輻射狀徑向排列有多數薄層金屬片，雖其屏蔽效率 (shielding effectiveness) 於 0 - 1000 MHz 頻率範圍內能高達 30 - 35 dB，但彼法仍有以下諸缺點：

1. 徑向排列於各塑膠粒 (P) 中之多數薄層金屬片 (Mf) 非呈連續狀且非電氣連接，故各該金屬片 (Mf) 間之導電度差，乃降低其對電磁波之吸收效果，故其屏蔽效率無法提升。

2. 於拉押製過程 (pultrusion) 中，細狹之鋁條 (Si) 容易斷掉增加製程的困難度且影響塑膠粒之產量。

3. 為建構一導電 "網路" 以增其導電度以增加所模製產品之屏蔽效率起見，可於樹脂基材中加多金屬含量，但此等金屬片會損壞塑出成型機之設備、模頭、螺桿等而減短其使用壽命。

五、發明說明(二)

本案發明人有鑑於此，乃加研究創新，揭示出本發明新穎之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法。

本發明之目的旨在發明一種能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法係包括下列之步驟：(a). 押出一塑膠芯棒；(b). 將多層導電金屬條纏繞於該塑膠芯棒上以形成金屬纏捲棒；(c). 縱向貼置多數導電金屬薄片於該金屬纏捲棒上以形成多層金屬化棒；(d). 單覆一塑膠外層於該多層金屬化棒上以形成一強化棒；以及(e). 將強化棒切割成多數塑膠粒以模製一金屬化塑膠產品以增加電磁波之吸收及反射而有效屏蔽電磁波干擾者。

本發明之可取實體，可由以下說明書配合所附諸圖面而得以明晰之。

圖面之簡單說明：

第 1 圖係本發明之流程圖。

第 2 圖為依第 1 圖流程之各階段中間產品及經產品之製造順次示意圖。

第 3 圖顯示本發明第 1 圖中之押出機被取代以“拉押機”(pultruder)之示意圖。

第 4 圖為使用第 3 圖拉押機配合第 1 圖流程之另一修飾流程圖。

第 5 圖表示本發明另一可取實體之製造順次示意圖。

五、發明說明(→)

第 6 圖係本發明再一可取實體之製造順次示意圖。

第 7 圖係本發明他一可取實體之製造順次示意圖。

第 8 圖係本發明其他可取實體之製造順次示意圖。

第 9 圖為依第 1 圖製程製得之產品之顯微放大剖示圖。

第 10 圖為依第 3, 4 圖製程製得之產品之顯微放大部示圖。

第 11 圖為依第 1 圖所製程產品經測試結果其屏蔽效率 (SE) 對頻率 (Fr) 之關係曲線圖。

第 12 圖為依第 3, 4 圖所製產品之屏蔽效率對頻率之關係圖。

第 13 圖為依第 5 圖製程製得產品之屏蔽效率曲線圖。

第 14 圖為依第 6 圖製程製得產品之屏蔽效率曲線圖。

第 15 圖為依第 7 圖製程製得產品之屏蔽效率曲線圖。

第 16 圖為依第 8 圖製程製得產品之屏蔽效率曲線圖。

如第 1, 2 圖所示者, 本發明用以製造金屬化塑膠粒 (P) 之可取方法係包括: (a). 以一押出機 (1) 押出一塑膠芯棒 (2), 所使用之熱塑型樹脂 (20) 可為 ABS (丙烯晴. 丁二烯. 苯乙烯) 或其他樹脂經飼入料斗 (11) 中, 為螺桿 (12) 所驅壓, 由模頭 (13) 押出, 以冷卻器 (14) 冷卻, 利用套環 (15) 沿著縱軸 (21) 對中心使押出之芯棒 (2) 直線押行; (b). 將第一層導電金屬條 (3) 依第一方向 (R1) 螺旋地纏捲於該塑膠芯棒 (2) 上以形成金屬纏捲棒 (B1), 該金屬條 (3) 可自一諸如鋁箔者加以切條

五、發明說明(4)

、預捲於捲軸 (31) 上者；(c).以貼置機 (4) 將多數導電金屬薄肋 (5) 縱向貼置於該金屬纏捲棒 (B1) 各薄肋 (5) 可預繞於一捲軸 (51) 上以形成初級金屬化棒 (B2)；(d).再將第二層導電金屬條 (3') 依第 2 方向 (R2) 螺旋地纏捲於該初級金屬化棒 (B2) 上以形成多層金屬纏捲棒 (B3) 其纏捲方向係與該金屬纏捲棒 (B1) 之纏捲方向交錯或相反者；(e).再以另一貼置機 (4') 將多數導電金屬薄肋 (5') 縱向貼置於該多層金屬纏捲棒 (B3) 上以形成多層金屬化棒 (B4)；以及 (f).以一切割器 (6) 將所製之成型棒 (B4) 切割成多數塑膠粒 (P) 以模製成品例如以射出成型為具有防止電磁干擾之電子產品包括：電腦外殼、解調器 (modem) 外殼，以及其他電子傳輸通路之產品及精密電子儀器者。

纏捲於塑膠棒 (2) 上之金屬條 (3) 可與縱軸 (21) 斜交成一銳角，但該交角之角度係不加限制者。所纏之相鄰兩金屬條之間可互為疊合或互呈分開一小段距離或相互銜接，本發明實不限制之。

該熱塑型樹脂 (20) 可選自：ABS、聚碳酸酯 (PC)、ABS+PC、PPO、耐隆等等。

該導電金屬條可製自金屬箔、薄膜、薄片者；且選自：鋁、銅、銀、金及其他金屬者。

五、發明說明(5)

該金屬條(3, 3')及金屬薄肋(5, 5')可於其雙面塗覆以偶合劑(coupling agent)俾於纏捲成貼置過程中能與相關之元件牢靠黏合或結合者。

當然，本發明中各金屬條(3)或金屬肋(5)之尺寸大小係未加限制的，例如2mm寬X18微米厚為可行之一例。塑膠粒可為3mm直徑X7mm長度。本發明之各元件形狀、大小、數量，金屬條、肋纏捲、貼置的方向、角度等也未加限制。金屬(如鋁)含量佔樹脂(如ABS)之重量百分比約界於15.7% - 22.2%間，但並非限制其此範圍。

各貼置裝置(4)包括：多數滾輪(42)旋設於該貼置裝置(4)之中央部位，有一中孔(41)界定於該等滾輪(42)以內之中心部位以容該金屬纏捲棒(B1)穿通該中孔(41)而為該等滾輪(42)滾壓向前以壓黏各該金屬薄肋(5)於該金屬纏捲棒(B1)上以形成該金屬化棒(B2)，金屬薄肋(5)則自其捲軸(51)反捲開來，藉滾輪(41)所滾夾、壓合於金屬纏捲棒(B1)上者。

由第1, 2圖所示方法製得之塑膠粒(P)可以射出成型法模製成試片，射壓50kg/cm²，溫度220°C，所得產品以ASTM D4935-89測試其電磁波之屏蔽效率。如第

五、發明說明(6)

11 圖所示，縱座標為屏蔽效率 (SE) dB 數，橫座標則為 30MHz 至 1500MHz 間之頻率 (Fr)，由此顯見本發明經由第 1 圖製程所得之模製產品，其屏蔽效率介於 30 - 50dB，比美國專利 5,531,851 號之 30 - 35 dB 高出許多，表示本發明之優越進步性。(註：該美國專利前案之 SE 係依 ASTM E57-83 測得，如改由 ASTM4935-89 測試，其 SE(dB) 值將更低)

第 9 圖之顯微照相之剖示圖為採自第 1 圖之製法所製得之產品，由剖示圖可見該金屬 (鋁) 係連續分佈於樹脂塑料 (ABS) 中產出良好的導電度以增加屏蔽效率以屏蔽 EMI。

如第 3, 4 圖所示者，有一拉押機 (pultruder, 7) 用以取代第 1 圖所示之押出機 (1)，而第 4 圖之順次圖係令拉押機 (7) 取代以第 1 圖之押出機 (1)，其他流程均參照第 1 圖所示者。該拉押機 (7) 包括：一輸入模頭 (75) 以飼入一導電金屬芯條 (5a) 其截面大小可如前述之金屬薄肋 (5)；一樹脂押出機 (71) 以押出熱塑性樹脂 (20) 係由料斗 (72) 卸入押出機中由螺桿 (73) 驅壓，由樹脂押出模頭 (74) 射出以潤溼、膠合且包繞該金屬芯條 (5a) 由輸入模頭 (75) 進入拉押機 (7) 之中者，該熱塑型樹脂自押出機 (71) 射出其方向係正交於該金屬芯條 (5a) 之輸入方向者，而芯條 (5a) 則自一捲軸 (51)

五、發明說明()

反捲釋出者；以及一輸出模頭 (76) 對準該輸入模頭 (75) 以拉伸出塑膠芯棒 (2) 將熱塑塑膠層 (20') 膠合於該金屬芯條 (5a) 者。

預先成型有金屬芯條 (5a) 之塑膠芯棒 (2) 再纏捲以金屬條 (3) 以形成一金屬纏捲棒 (B1) 如第 1, 2 圖所示者，依前法進一步處理製成塑膠粒 (P)。

由此實施例製得之塑膠粒然後加以模製成成品，加以測試其屏蔽效率 (SE) 為 30 - 50 dB 如第 12 圖所示，而其顯微照相剖示圖示於第 10 圖中，顯見 ABS 基材中已有連續之鋁分佈其中使具有良好的導電度能有效屏蔽 EMI 者。

本發明優於美國專利 5,531,851 號者在於：

1. 狹長而連續的金屬條含產生良好的導電度，建構一模製產品的導電 "網路"，以增加對電磁波的吸收，故能屏蔽 EMI。

2. 多數纏捲的金屬條 (3) 所成的串圈、多數薄肋 (5) 以及芯條 (5a) 令增加其模製產品多重反射電磁波的 "機率"，有助於 EMI 的衰減。

五、發明說明(8)

3. 而纏捲的金屬條 (3, 3') 會展伸成多數線捲、串環，其間的間隙可容樹脂流的滲透，使樹脂 (20) 能有效潤溼、膠結、強化押出或拉押過程樹脂與金屬間之 "交鍵" (cross-linking)，使金屬與樹脂基材牢牢結合，故可增進模製產品之機械強度。

如第 5 圖所示，塑膠棒 (2) 已預設一金屬芯條 (5a) 於棒 (2) 中心，再貼置以多數金屬薄脂 (5)，然後再以相反方向分別纏繞以兩層之金屬條 (3, 3')。所得塑膠粒依前述 ASTM 試驗方法，測得屏蔽效率為 50 - 30 dB 如第 13 圖所示。

如第 6, 14 圖所示，含有金屬芯條 (5a) 之塑膠棒 (2) 纏捲以雙層之金屬條 (3, 3') 以形成金屬化棒 (B)，然後再膠合以熱塑型樹脂層 (20') 以形成強化棒 (B')，此可修飾第 3 圖所示之流程，令金屬化棒 (B) 自捲軸 (R) 拉出後，進入輸入模頭 (75)，於膠結以由押出機 (71) 押出之樹脂後，再由輸出模頭 (76) 拉出強化棒 (B')。其模製產品測試得屏蔽效率為 30 - 50 dB，如第 14 圖所示。

如第 7, 15 圖所示，塑膠棒 (2) 貼置以金屬薄肋 (5) 後，再纏上第一層金屬條 (3)；然後再貼置以金屬薄肋 (5')；最後再纏上第二層金屬條 (3')，纏捲方向相同

五、發明說明(7)

。所得產品之屏蔽效率介乎 33 - 50 dB。

如第 8, 16 圖所示，重複第 7 圖之製程，唯塑膠棒 (2) 先預置一金屬芯條 (5a) 於棒中心，然后再纏以金屬條 (3)。如第 16 圖所示，所得產品，其屏蔽效率高達 35 - 50 dB。

由此可見，本發明可使塑膠粒模製產品之電磁波吸收與反射性能更佳，使其對 EMI 的屏蔽效果凌駕於美國專利 5,531,851 之上。

本發明可於不違本創作之精神及範疇下作適度之修飾或改變，本發明實不限制之。金屬化棒 (B) 表面再塗層以塑膠外層 (20') 乃旨在形成強化棒 (B') 以防止塑膠粒 (P) 之金屬外層被磨損或破裂者，唯此塑膠外層 (20') 之披覆可存可無。又如第 2 圖所示之塑膠棒 (2) 亦可於押出過程中，製成中空之塑膠棒 (2)，將來需要時再插入金屬芯條者。

六、申請專利範圍

1. 一種能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，係包括下列步驟：
 - (a). 令一熱塑型樹脂押出成型為一塑膠芯棒；
 - (b). 沿著該塑膠芯棒之一縱軸纏捲至少一層之導電金屬條於該塑膠芯棒上以形成一金屬纏捲棒；
 - (c). 縱向貼置至少一條導電金屬薄肋於該金屬纏捲棒上以形成多重金屬化棒；以及
 - (d). 將多重金屬化棒切割成多數塑膠粒供模製成能屏蔽電磁波干擾 (EMI) 之產品者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中第 (b) 步驟係包括：將第一層導電金屬條係第一方向 (與芯棒縱軸交成第一銳角) 螺旋地纏捲於該塑膠芯棒上，以形成初級金屬纏捲棒者；再往第二方向 (與縱軸交成第二銳角) 螺旋地纏捲於該初級金屬纏捲棒上，以形成次級金屬纏捲棒者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該第一方向係相同於第二方向者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該多重金屬化棒再以一層熱塑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

型樹脂膠合於該金屬化棒上，以形成一強化棒，再切割成塑膠粒者。

5. 如申請專利範圍第 1 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該塑膠芯棒於被纏捲以金屬條之前，係藉一拉押機先預設一導電金屬芯條於該塑膠芯棒之中心者。
6. 如申請專利範圍第 5 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該拉押機係包括：一輸入模頭以飼入一導電金屬芯條者；一樹脂押出機將一熱塑型樹脂押出，射入該拉押機中正交於該輸入之金屬芯條俾將樹脂潤溼、結合、包覆於該金屬芯條上以形成一塑膠芯條；以及一輸出模頭，以拉伸出該塑膠芯條俾供金屬條之纏捲者。
7. 如申請專利範圍第 1 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中 (c) 步驟之貼置步驟係以一貼置裝置達成者，該貼置裝置包括：多數滾輪旋設於貼置裝置之中央位置，一中孔穿通該貼置裝置且界定於該等滾輪之中央俾穿容該金屬纏捲棒通過該中孔，由諸滾輪拉引、滾壓該金屬薄肋俾貼置於該金屬纏捲棒上以形成多重金屬化棒者。

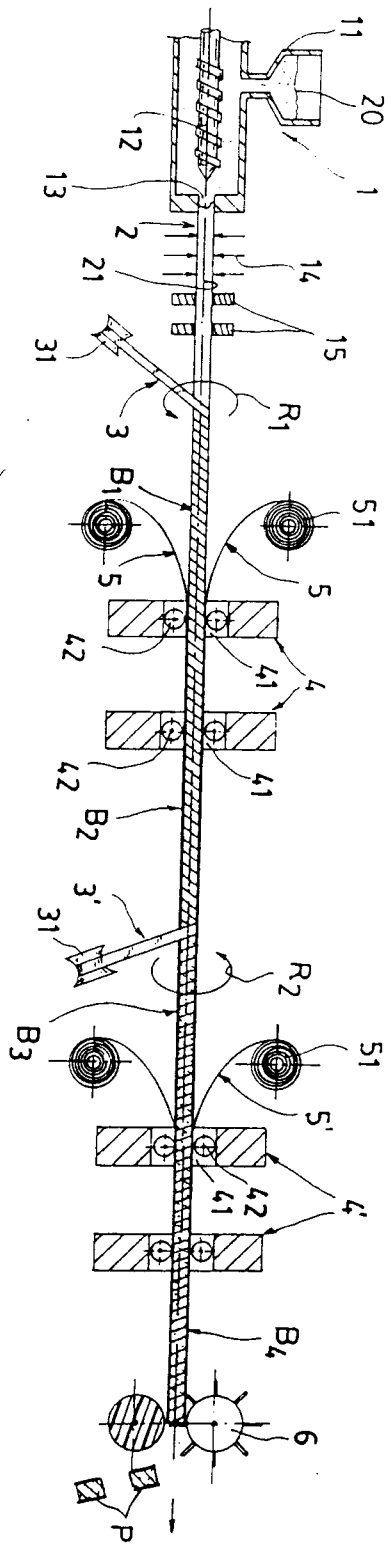
六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第 1 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該金屬條與金屬薄肋係製自鋁者。
9. 如申請專利範圍第 1 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中各該導電金屬條與薄肋係於纏捲及貼置過程前先預塗以偶合劑者。
10. 如申請專利範圍第 2 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中各該導電金屬條係可延伸成多數連續狀之線圈串環，相鄰兩串環間可容樹脂流之滲透，使樹脂與金屬形成交鏈而可牢固結合者。
11. 一種能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，係包括下列步驟：
 - (a). 押出一熱塑型樹脂以形成一塑膠棒；與
 - (b). 螺旋化依序纏捲第一層、第二層導電金屬條於該塑膠棒上以形成一金屬纏捲棒，再切割成多數塑膠粒以模製製屏蔽 EMI 之產品者。
12. 如申請專利範圍第 11 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該金屬纏捲棒係再膠合一層熱塑型樹脂外層以形成一強化棒者。

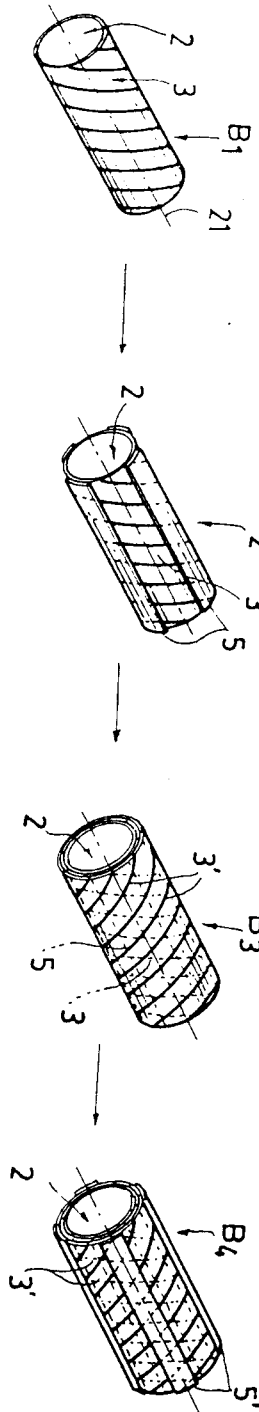
六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第 11 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該金屬纏捲棒係再貼置至少一層之導電金屬薄片於該金屬纏捲棒上以形成一多重金屬化棒者。
14. 如申請專利範圍第 11 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該塑膠棒係於被纏捲以金屬條之前，先預設一導電金屬芯條於該塑膠棒之中心者。
15. 如申請專利範圍第 11 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該第一及第二層金屬條係依相同方向纏捲於塑膠棒上者。
16. 如申請專利範圍第 11 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該第一、二層金屬條係依相反方向纏捲於塑膠棒上者。
17. 如申請專利範圍第 11 項之能有效屏蔽電磁波干擾之金屬化塑膠粒之製法，其中該塑膠棒係製成一中空塑膠棒者，俾可容一金屬芯棒插入該中空塑膠棒之中心者。

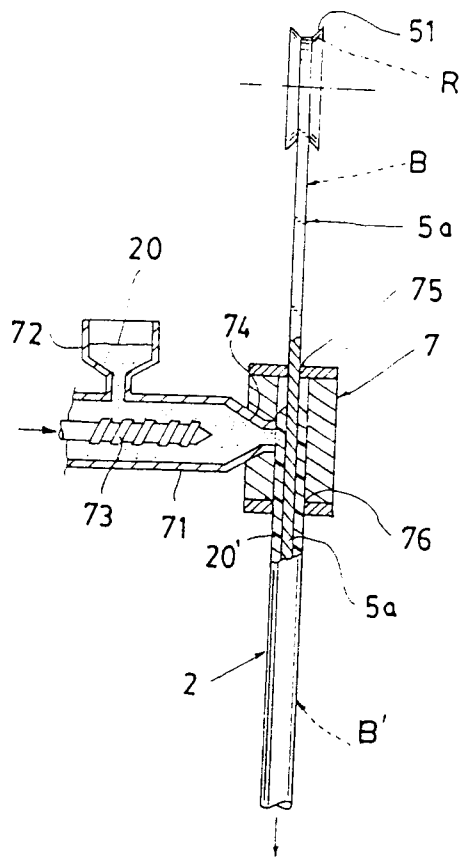
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



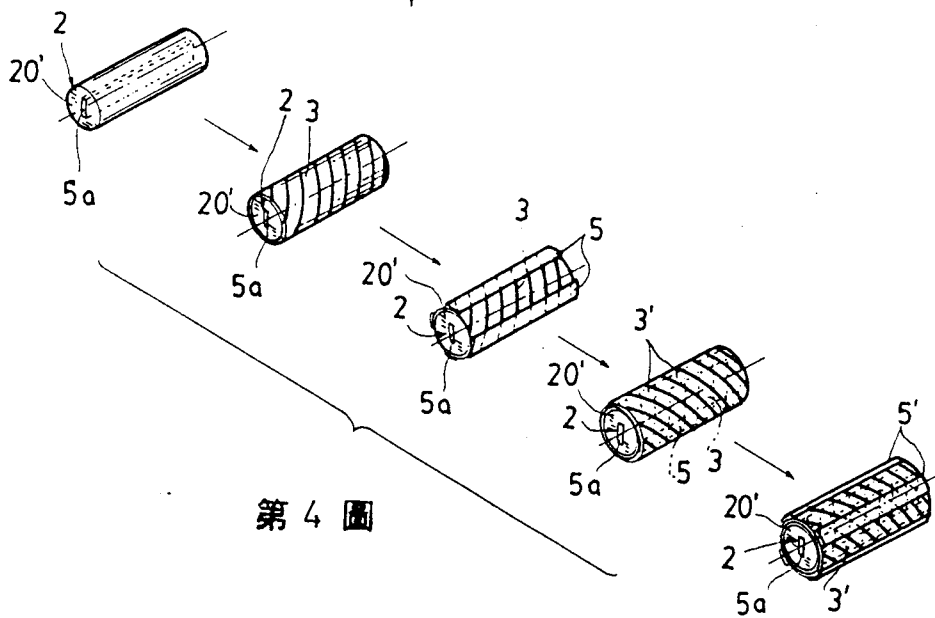
第 1 圖



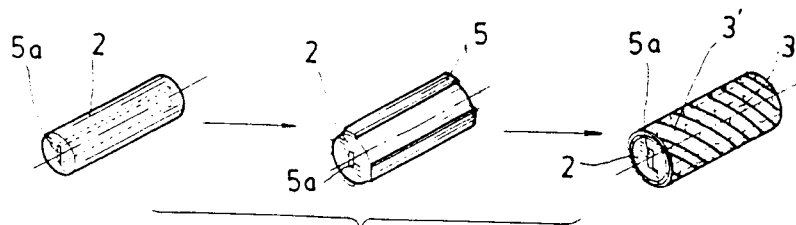
第 2 圖



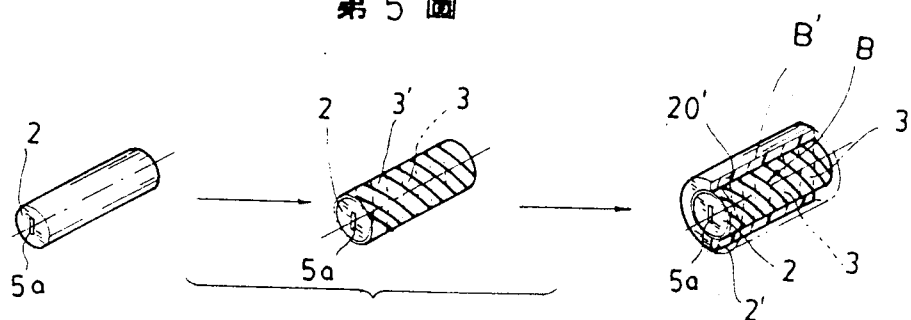
第 3 圖



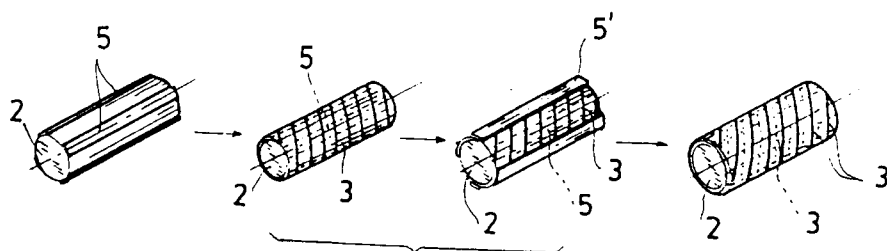
第 4 圖



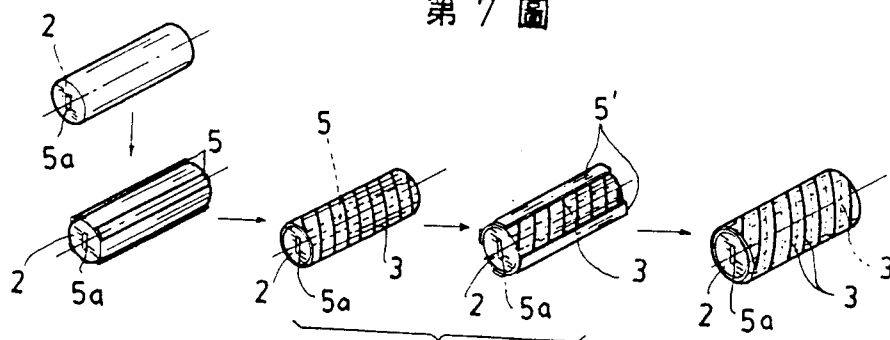
第 5 圖



第 6 圖

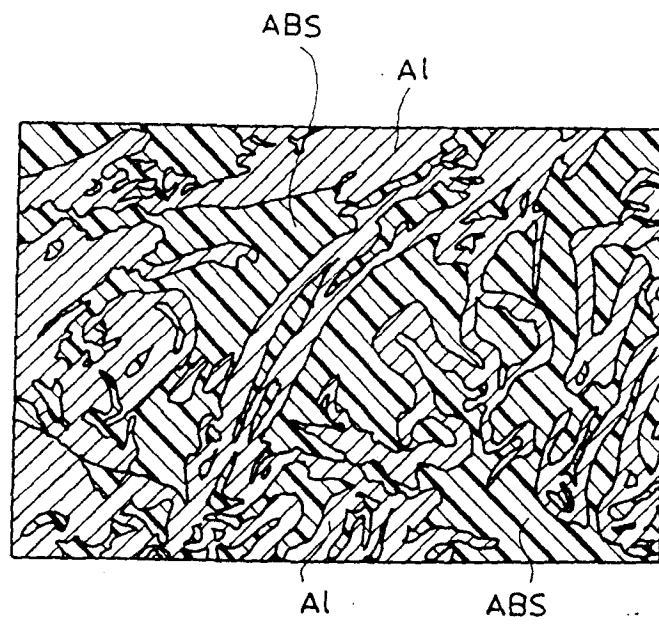
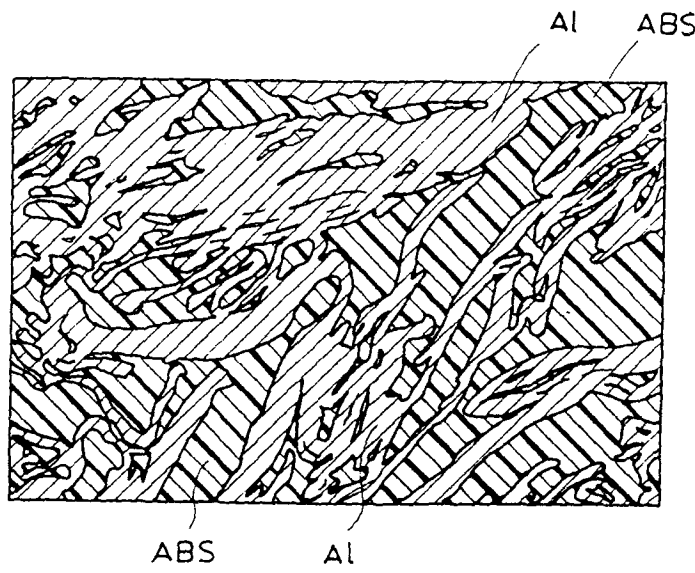


第 7 圖



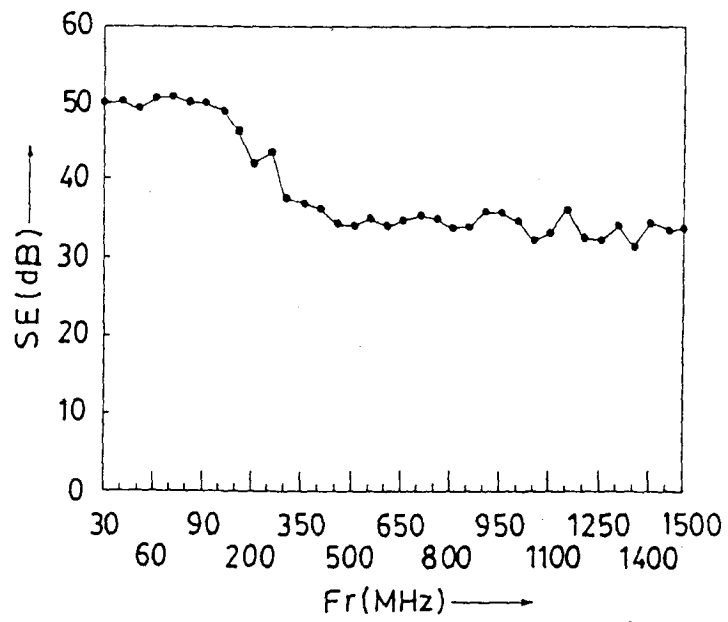
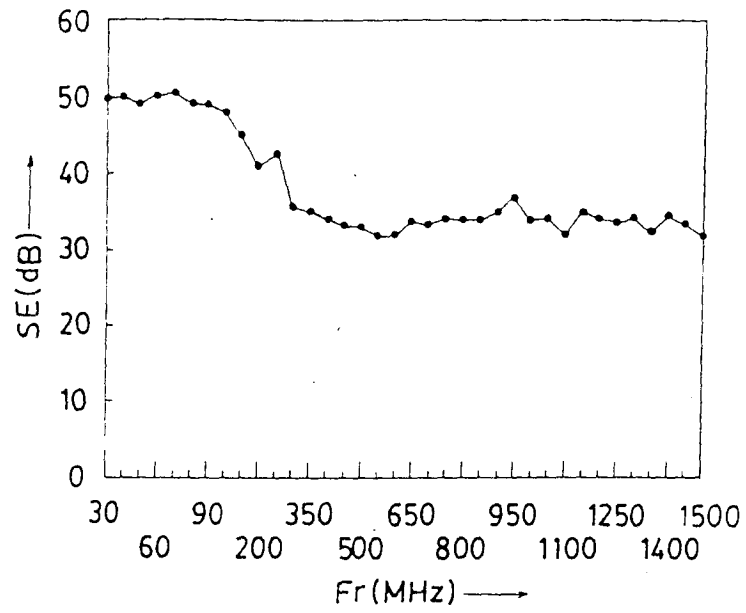
第 8 圖

第 9 圖

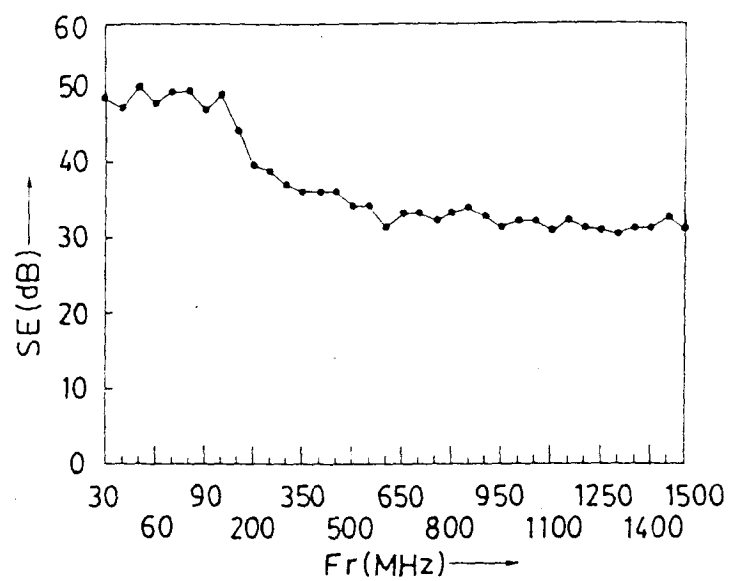


第 10 圖

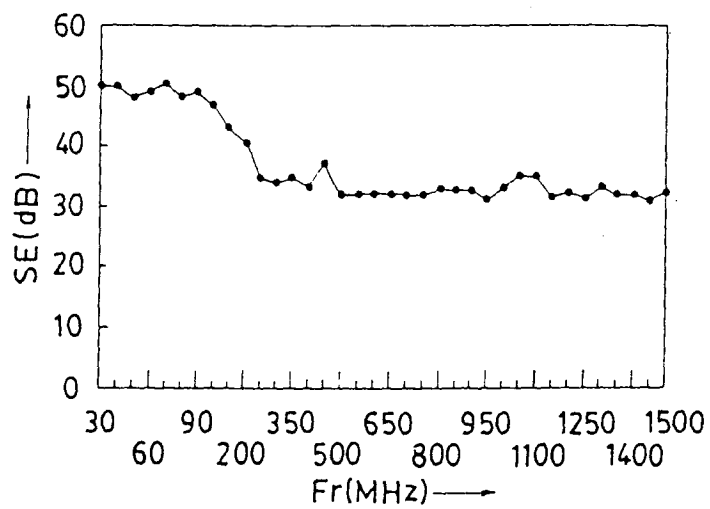
第 11 圖



第 12 圖

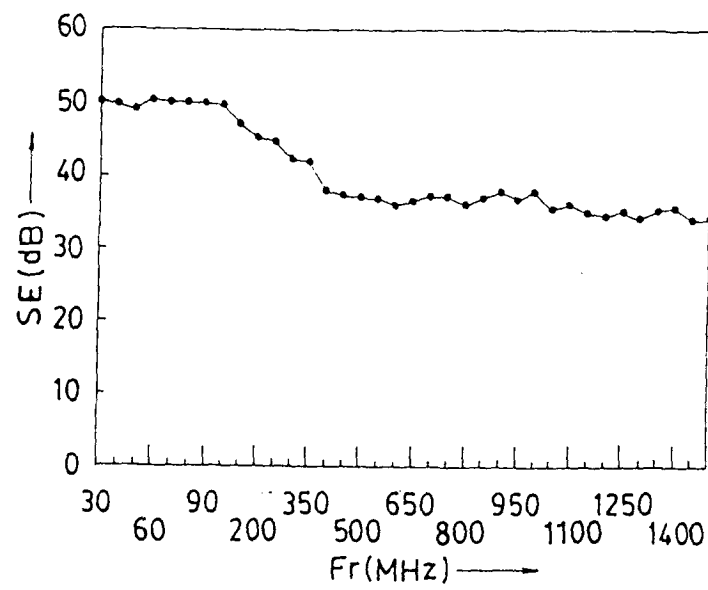
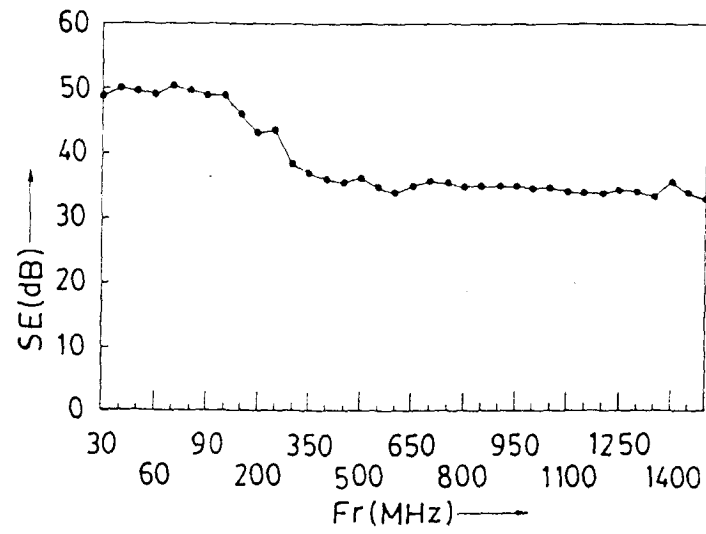


第 13 圖



第 14 圖

第 15 圖



第 16 圖

[附錄 B]-塗裝測試報告



工業技術研究院
工業材料研究所
Industrial Technology Research Institute
Materials Research Laboratories

測試報告

TESTING REPORT

正本
ORIGINAL

委託單位：淡江大學機械所

Applicant

地址：台北縣淡水鎮北新路一段 22 號

Address

樣品名稱：烤漆板

Test Item(s)

測試名稱：烤漆板特性試驗

Test(s)

1. 本報告含本封面共 3 頁，分離使用無效。
This report includes 3 pages(including this page), being invalid if separated.
2. 本報告需加蓋本單位檢驗章及簽名始生效。
The report is valid after signing and affixing the inspection seal of this institute.
3. 本報告僅對檢送樣品負責。
The report refers only to the specimen(s) submitted to testing.
4. 本報告內容以任何方式塗改、翻製、複印部份或全部無效。
This report will be invalid if obliterated, modified, duplicated or photocopied in any part or in whole.
5. 本報告僅供委託者參考，不作任何證明或推銷廣告之用。
The content of this report is for reference only, but not for advertising or other commercial purpose.
6. 樣品保存自簽發日起 30 天。
The tested specimen(s) will be preserved thirty days from the date issued.



工服編號：

Application No.

9812A022

取樣者：

Sampler

馮棋源

登錄編號：

Registration No.

B981203

核准簽名：

Approved by

何素如

委託日期：

Date Received

1998.12.09

授權簽發：

Authorized by

楊臣平

簽發日期：

Date Issued

1998.12.24



一、前言

淡江大學機械所檢送烤漆板一批，委託工業材料研究所進行烤漆板特性試驗。測試項目共7項包括(1)加速耐候試驗(2)恆溫恆濕試驗(3)光澤衰減率(4)色差(5)漆膜厚度量測(6)漆膜衝擊試驗(7)漆膜附著力試驗等七項。委託者所提供之送測試片共12片。試片外徑為133mm,厚度為31mm。測試所需之試片即由其中隨機取用。以上所述測試條件皆由委託者提供。

二、結果

1.加速耐候試驗:依據ASTM G 53-91規範進行試驗,試驗時間為120小時。加速耐候試驗機型號為:Q-PANEL Company QUV/SPRAY,測試結果如表一所示。

表一加速耐候試驗結果

評估項目	結果	備註
1.光澤衰減率	0 (無光澤衰減現象)	儀器型號: DRLANGE - REFO3, 依據之規範: ASTM D 523
2.色差值	$\Delta E=11.67$	儀器名稱: MINOLTA 508d 依據之規範: ASTM D 2244

2.恆溫恆濕試驗:依據ASTM D 2247-92規範進行試驗,試驗時間為120小時。恆溫恆濕試驗條件為:試驗槽溫度 $38 \pm 1^\circ\text{C}$,相對濕度為100%。試驗機型號為: K.SON INS.TECH.CORP. LABTEK P-9000恆溫恆濕機。試驗結果如表二所示。



表二 恆溫恆濕試驗結果

試驗結果	經120小時試驗後試片表面塗膜無起泡剝離現象
------	------------------------

3.漆膜厚度：以金相顯微測厚法量測漆膜厚度。隨機切取一試片約1cm²鑲埋做成金相試片，然後以顯微鏡觀察並量測漆膜厚度。經量測後漆膜厚度為65μm。

4.漆膜衝擊試驗：依據ASTM D 2794-92規範進行漆膜衝擊試驗，試驗結果如表三所示。衝擊試驗機型號為：ERICHSEN MODEL 304

表三 漆膜衝擊試驗結果

試驗結果	4 in-lb之衝擊量後塗膜無剝離
------	-------------------

5.漆膜附着力試驗：依據ASTM D 3359-92a規範進行漆膜附着力測試(即方格試驗)，試驗結果如表四所示。漆膜附着力為使用方格試驗刮刀進行試驗。方格試驗刮刀型號為：Sheen，Ref 750/2，Cross Hatch Cutter。

表四 漆膜附着力試驗結果

試驗結果	5A (5A表示經過附着力試驗後試片塗膜表面無剝離現象)
------	------------------------------

以下空白

總計畫名稱：功能性高分子應用技術開發

子計畫名稱：導電高分子材料射出成型之模流
分析與應用

國科會計畫編號：NSC 88—CPU—E—032—005

期 末 報 告

總計畫主持人：林雲山 教授

子計畫主持人：陳炤彰 副教授

執行機構：淡江大學機械系

執行期限：87/08/01~88/07/31

中華民國 8 8 年 8 月

中文摘要

導電高分子材料可應用於直接製作遮蔽電磁波干擾(EMI)之機件外殼。目前世界各科技先進國家對 3C 產品，尤其是電腦、通訊、電子、電機、大哥大等高科技產品，多已訂定嚴格的安全檢測基準，因此導電高分子材料之應用技術開發有其必要性與迫切性。

本研究主要應用 NYLON 6 添加 6 mm 長之鍍鎳石墨纖維(Nickel Coated Graphite, NCG)之塑料複材以模流分析技術，導入如何將防電磁波干擾(EMI)塑膠複合材料以射出成形方法製作出具有防 EMI 之產品。首先使用掃描式電子顯微鏡(SEM)及光學顯微鏡(OM)，來觀察成品之纖維排向，再利用可視模具進行連續塑料流動波前的觀察，並對成品進行 EMI 遮蔽值測試，以瞭解不同模具進澆系統對成品 EMI 遮蔽值的影響。最後利用 Notebook 電腦外殼作射出成形，進行纖維排向微結構分析，以探討不同射出條件對纖維排向的影響，並進行模流分析軟體 MOLDFLOW 之 Fiber 充填、排向模擬與實際射出成品作比對，以提供模擬誤差修正的方向。

由研究結果可知，複合式扇形澆口可有效防止流動噴泉的產生，但卻會產生較多的縫合線，而模具使用豎澆口進澆可得到較高的 EMI 遮蔽值，並且成品縫合線增加將降低 EMI 遮蔽值，同時，在射出之成品頻率愈高則遮蔽效果就愈好。而成品微結構中心層的纖維具有橫向於流動方向之波浪狀排向模式，此可解釋 MOLDFLOW 充填模擬波前與實物相符合，而纖維排向模擬結果與實物相反。至於成品中纖維正交排向模式對 EMI 遮蔽值的影響與長纖維在中心層橫向於流動方向之波浪狀排向模式對 MOLDFLOW 模擬造成的誤差修正，將有待進一步的探討。

Abstract:

In this research the mold flow analysis of polymer composites consisting of NYLON 6 filled with 6 mm long Nickel Coated Graphite (NCG) fiber for preventing electromagnetic interference (EMI) is investigated to develop products using injection molding process. The visible mold was used for observing polymer composites flow front directly. Several products with EMI shielding effectiveness, including notebook computer housing and ASTM D4935-89 EMI specimen were tested to investigate the influence of mold gating systems and speeds on EMI shielding effectiveness of these products. Then the MOLDFLOW simulations of fiber filling and orientation were proceeded to compare with the microstructure analysis of fiber orientation to verify the influence of injection parameters on fiber orientation and furthermore, to indicate the difference of simulated results.

From the experimental results, the jetting flow in mold filling is prevented effectively by the compound fan gate design and the higher EMI shielding effectiveness is obtained by using the sprue gate design. Then the EMI shielding effectiveness is reduced with the increasing number of the weld lines on EMI specimens. The trend of the EMI shielding effectiveness of the products using the polymer composites with the NCG long fiber is obviously increased as the EMI test frequency increases. The fiber orientation in the core of the microstructure of the notebook computer housing has wave pattern and transverses to the flow direction. Thus explains that the simulated flow front by the MOLDFLOW is matched with experimental results, but the simulated results of fiber orientation is opposite to the experimental results. The EMI shielding effectiveness is influenced by the orthogonal patterns of fiber orientation between the shear zone and core of the microstructures of products. Further study will be focused on the model modification of the simulation software, for example the MOLDFLOW, to consider the influences of the wave pattern and rotating effect caused by the polymer composites with long fibers.

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
目錄.....	iii
圖例目錄.....	iv
表例目錄.....	ix
一. 緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	3
1.3 防電磁波干擾應用現況.....	4
1.4 整合型計畫之配合.....	6
二. 研究內容.....	8
2.1. 理論背景與文獻回顧	8
2.1.1. 電磁波干擾之原因與遮蔽原理.....	8
2.1.2. 電磁波干擾之防止方法.....	12
2.1.3. 導電網路與展弦比之影響.....	18
2.1.4. 射出成形模具之考量	23
2.1.5. 電腦模擬模流分析.....	25
2.2. 可視化模具之模流觀測.....	28

2.2.1.可視化模具設計.....	28
2.2.2 可視化模具模流觀測實驗.....	31
2.3.EMI 標準試片射出成形.....	35
2.3.1. EMI 標準試片模具.....	35
2.3.2.EMI 標準試片實驗.....	36
2.4. 筆記型電腦 LCD 板射出成形	37
2.4.1. LCD 板射出成形.....	37
2.4.2. LCD 板短射實驗.....	37
2.5. EMI 遮蔽值測試.....	39
2.5.1. EMI 遮蔽值測試方法.....	39
2.5.2. EMI 遮蔽值測試結果.....	40
2.6.金相微結構分析.....	45
2.6.1.射出成型微結構.....	45
2.6.2 .纖維排向結構.....	45
2.7.MoldFlow 模流分析比對.....	51
2.7.1. MoldFlow 模流分析理論.....	51
2.7.1.1.射出充填理論	52
2.7.1.2 纖維排向	56
2.7.2 筆記型電腦 LCD 板.....	57

a. 充填.....	57
b. 纖維排向.....	63
2.8. 實驗結果討論.....	83
2.8.1 可視模之模流分析.....	83
2.8.2 EMI 標準試片.....	84
2.8.3 筆記型電腦 LCD 板.....	85
三. 結論與建議	86
3.1. 結論.....	86
3.2. 建議.....	87
四. 誌謝	89
參考文獻.....	90
附錄	

圖例目錄

圖 1.1 整合型計畫整體分工合作架構.....	7
圖 2.1 輻射源之距離與波阻抗之關係.....	10
圖 2.2 防電磁波塑膠複合材料的電磁波路徑.....	11
圖 2.3 防電磁波干擾的方法.....	15
圖 2.4 電阻率與填充料濃度的典形曲線.....	20
圖 2.5 展弦比對導電網路的影響.....	22
圖 2.6 尚未模修之模穴圖尚未模修之模穴.....	29
圖 2.7 減少梯形分澆口數目後之模穴圖.....	29
圖 2.8 尚未修正之觀測窗.....	30
圖 2.9 修正後之觀測窗.....	30
圖 2.10 完成模修之可視模具.....	30
圖 2.11 可視模之塑料連續充填圖.....	34
圖 2.12 單一扇形澆口模具示意圖.....	35
圖 2.13 EMI 試片 dB 值測試設備示意圖.....	39
圖 2.14 複合式扇形澆口與單一扇形澆口之 EMI 試片遮蔽值....	42

圖 2.15 具豎澆口之 LCD Panel 上蓋 EMI 遮蔽值.....	43
圖 2.16 不同螺桿轉速之進澆口系統 EMI 遮蔽值.....	43
圖 2.17 LCD Panel 之進澆系統及 EMI 測試位置示意圖.....	44
圖 2.18 纖維在模穴內之運動模式，(a)長纖(b)短纖.....	47
圖 2.19 模穴內之流動波前示意圖.....	48
圖 2.20 不同模穴斷面之纖維排向示意圖.....	48
圖 2.21 微結構分析樣品取樣位置示意圖.....	50
圖 2.22 MOLDFLOW 模穴座標系統.....	53
圖 2.23 LCD Panel 射出成品短射圖.....	59
圖 2.24 MOLDFLOW Fiber 模組之射出充填模擬.....	61
圖 2.25 MOLDFLOW Fiber 模組之流動角度模擬.....	62
圖 2.26 流動波前斷面圖 (a) OM 平面金相圖 (b)SEM 破斷面...	65
圖 2.27 流動波前成品表面纖維排向	66
圖 2.28 流動波前成品表面下 0.2 mm 之纖維排向圖.....	66
圖 2.29 流動波前成品表面下 0.6 mm 之纖維排向圖.....	67
圖 2.30 流動波前成品表面下 1.0 mm 之纖維排向圖.....	67

圖 2.31 不同模具溫度之表面浮纖(a)75°C (b)80°C (c)85°C ...	68
圖 2.32 不同模溫之中心層厚度，(a)75°C (b)80°C (c)85°C...	70
圖 2.33 不同螺桿轉速之中心層厚度.....	71
圖 2.34 進澆口表面下 0.2 mm 之纖維排向.....	73
圖 2.35 進澆口表面下 0.6 mm 之纖向.....	73
圖 2.36 進澆口表面下 1.0 mm 之纖維排向.....	74
圖 2.37 對應進澆口表面下 0.2 mm 之纖維排向模擬.....	74
圖 2.38 對應進澆口表面下 0.6 mm 之纖維排向模擬.....	75
圖 2.39 對應進澆口表面下 1.0 mm 之纖維排向模擬.....	75
圖 2.40 成品 G1 位置不同螺桿轉速之中心層纖維排向.....	78
圖 2.41 成品 M 位置不同螺桿轉速之中心層纖維排向.....	79
圖 2.42 成品 L 位置不同螺桿轉速之中心層纖維排向.....	80
圖 2.43 成品 E 位置不同螺桿轉速之中心層纖維排向.....	81
圖 2.44 對應成品 G1、M、L 位置表面下 1.0 mm 之纖維排向模擬...	82
圖 2.45 對應成品 E 位置表面下 1.0 mm 之纖維排向模擬.....	82

表格目錄

表 1.1 電磁波干擾管制相關項目之產值.....	2
表 1.2 世界各國之防電磁干擾管理法規.....	5
表 2.1 導電填充材之優缺點.....	14
表 2.2 防電磁干擾方法之優缺點比較.....	16
表 2.3 黑化纖維、石墨纖維與碳纖維之比較.....	17
表 2.4 纖維系充填材料之特性.....	18
表 2.5 影響遮蔽效果的成型條件.....	24
表 2.6 防電磁波塑膠複合材料射出成形之故障排除.....	25
表 2.7 模流觀測儀器設備.....	31
表 2.8 模流觀測參數設定.....	32
表 2.9 EMI 標準試片射出成形參數.....	36
表 2.10 LCD Panel 射出成形參數(a).....	37
表 2.11 LCD Panel 射出成形參數(b).....	38
表 2.12 EMI 遮蔽 dB 值測試參數表.....	42
表 2.13 射出變數增加對微結構厚度之影響.....	45

表 2.14 長纖維與短纖維於不同排向層之特性.....	48
------------------------------	----

表 2.15 LCD Panel 上蓋微結構分析項目表.....	49
----------------------------------	----

一. 緒論

1.1. 研究背景

隨著電腦、通訊、電子與電機等高科技產品的普及，其所發射出的電磁波是信號，也可能是電磁干擾(Electro Magnetic Interference, EMI)，其為一種外在電壓、電流及磁場存在而產生之電磁雜訊，影響所及包括：飛機導航系統、汽車控制系統、心率調整器、通訊設備及電腦設備等，它不僅會使電子訊號受到干擾，甚至妨礙到所處環境中其它電子設備之正常操作，嚴重者將損及人員的生命財產安全【1】。因此，必須創造出電磁相容(Electro Magnetic Compatibility, EMC)的環境使電子產品依其設計功能正常運轉，並排除電磁干擾的影響，方法為：

- (1) 降低產品發射出之電磁磁干擾(EMI)。
- (2) 增加產品之電磁耐受性(Electro Magnetic Susceptibility, EMS)，即系統對雜訊干擾時之雜訊忍受能力。

而 EMI/EMS 之控制可由下列方向進行【2】：

- (1) 電路設計(Circuit Design)。
- (2) PCB Layout 之設計。
- (3) 接地技術(Grounding)。
- (4) 隔離(Shielding)。
- (5) 電源線與 I/O 連接器(Cable and I/O Connector)。
- (6) 電磁干擾抑制材料(EMI Suppressor)。

其中前三項為「預防措施」，目的在減少電磁輻射源的產生，而後三項乃「圍堵措施」，主要是不使電磁輻射外洩至機殼外面。隔離(Shielding)主要提供「接地」以吸收電磁輻射，但沒有一種材料可完全隔離電磁輻射。例如電纜線(Cable)與 I/O 連接器(Connector)，因電磁輻射容易經由機殼輸出入端的接線、連接器產生天線(Antenna)輻射效應，而將電磁輻射引發至其它周邊設備，因此電纜線與連接器的隔離金屬必須與機殼的接地連接，以保持完整的接地網。電磁干擾抑制材料(EMI Suppressor)，以磁性陶瓷原件為主，其具備隨頻率改變電阻與電感的特性，作用類似於低通濾波器(Low Pass Filter)，例如將引線或電纜線穿過「磁環」(Ferrite Core)，以衰減電磁波的強度【2】。

而我國每年電器類產品與電磁波干擾管制相關項目之產值如表 1.1 所示：

表 1.1 電磁波干擾管制相關項目之產值【3】

產品別之產值	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年
IC 產品 (NT\$:億元)	379	580	987	914	1,187
家用電器產品 (NT\$:億元)	787	904	917	853	-
資訊硬體工業產品 (US\$:億元)	114	146	189	242	302
個人電腦產品 (US\$:億元)	28	43	56	87	122
網路產品 (US\$:百萬元)	272	610	972	1,467	1,628

1.2. 研究目的

防電磁波塑膠複合材料的射出成形與一般塑膠材料的射出成形不太相同，原因是在於添加不同導電物質，如鍍鎳石墨纖維、不鏽鋼絲、碳黑和鋁薄片等在塑膠材料中，當射出成形時防電磁波塑膠複合材料經射出機料管的加熱塑化與射膠充填過程，再經冷卻凝固過程，導電物質與塑膠基材之間的互動關係，尤其是導電物質混鍊的分散性(Dispersion)與分佈(Distribution)均勻程度、成品外觀面與 EMI 遮蔽效果等，都是目前工業界亟需瞭解與應用防電磁波塑膠於射出成形量產技術方面的障礙。

本研究目的主要是利用模流分析技術，導入如何將防電磁波塑膠複合材料以射出成形方法製作出具有防電磁波干擾功能之產品。利用先前已建立的可視模觀測技術以及電腦模擬模流分析【4】，進一步瞭解導電性物質，例如 RTP 299AX77373A 之 Nylon 6 與 Nickel-Coated Graphite (NCG) 纖維之模流效應，和形成導電塑膠機殼之適當射出條件和模具設計因素，同時對成品之金相顯微結構進行觀測比對與 EMI 遮蔽值測試，作為射出成形條件與模具設計改進的參考。

主要工作項目包括：模具的模流觀測分析、建立 RTP 299AX77373A Nylon 6 + NCG 纖維塑料之 PVT 參數、黏度、熱傳導係數、比熱等數值以提供 MOLDFLOW Fiber 模擬射出成形的 Database，並利用已商業化之 Notebook 電腦外殼作射出成形，比對 MOLDFLOW 之射出充填、纖維排向模擬與實際射出成品的差異，以提出誤差修正的方向。而進行射出成品的 EMI 遮蔽值測試，將可找出最佳的模具設計與射出成形參數。

1.3 防電磁波干擾應用現況

近年來歐、美、日等先進國家，均已訂定嚴格防電磁波干擾的規定，如表 1.2 所示。並致力於開發防止 EMI 之電子、電機、電腦及通訊產品外殼材料【5】。現在的電子產品設計開發趨勢均朝輕、薄、短、小且具有圓滑的外觀造型等，所以都採用塑膠複合材料來製作外殼。塑膠產品雖然質輕、價廉、成形性良好且可大量生產等諸優點，但因本質為絕緣體無法遮蔽電磁波，若要具有遮蔽效果，必須使其具有導電性。目前防電磁波干擾屏蔽之塑膠製品主要方法為塗裝導電性塗料(Conductive Paint)、無電解電鍍(Electroless Plating)、真空蒸鍍(Vacuum Metallization Technology)及加入導電填充材於塑膠內(Conductive Plastics)等方法【6】。為了解決電子產品的電磁波干擾問題，目前大部份的產品均採用無電解電鍍方法做處理，而電鍍層會因碰撞、使用期限產生脫落的情形。因而在未來的取代產品材料，將使用防電磁波塑膠複合材料，此種導電方法是以導電材料填充於塑膠之中以製造產品外殼，所以不需二次加工，可節省加工成本與時間，提高生產速度，其射出成形技術開發將有效解決 EMC 的問題，並可加速台灣銷往歐、美、日等國之電腦、資訊、通訊產品的 EMI 認證取得。所以防電磁波高分子複合材料的防電磁波干擾遮蔽方法的應用將會越來越普遍【7，8】。

表 1.2 世界各國之防電磁干擾管理法規【9，10】

國別 CISPR	Ignition Systems PUB 12	ISM PUB11	ELECTRIC APPLIANC E PUB 14	Radio TV PUB 13	Fourescent Lenp end Lumineries PUB 15	Solic State Control	Computer Products PUB 22
澳洲	AS/NZS 3584	DR 73117	AS 1044	AS 1063		AS 1054	SMA
加拿大	SOR 75-629 CSA 108-4	SOR 163- 455	CSA 106.5.4			CSA22.4 V.D. 1054	CSAC 108.8
東歐各國	CSN 34- 2878	CSN 34- 2865	CSN 34- 2860	CSN 34- 2870	CSN 34- 2850		
日本	Jap. PTT Recomm.	Radio Equip Reg.No.65	Law No.234	JRTC Recomm.	Law No.234		VCCI
挪威	Nor Reg. For Motor vehicles No.43/63M	NEMKO 862.171 CIR.22/74 13/75	NEMKO 502.167 CIR.23/74	NEMKO 661.77 CIR.8/75	NEMKO 301.173 CIR.21/74	NEMKO 665.168 CIR.13/71	
波蘭	PN.70 S- 76005	PN.71/E- 06208	PN-70/E- 06006	PN.71/T- 05208	PN- 78/PN.71/E- 06231	E-06218	
羅馬尼亞	STAS 6048/4-71	STAS 6048/4-71	STAS 6048/4-71	STAS 6048/4-71	STAS 6048	STAS 6048/4-71	
南非	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	Radio Reg R2247	
瑞士		ASE1001					
蘇聯	(Appare to use CISPR limits) GOST 14777						
美國	SEJ551C SAEJ113	FCC PART 18		FCC PART 15			FCC PART 15J
中華民國	BCIQ CNS 13438						
歐聯	89/336/EEC						

1.4 整合型計畫之配合

“功能性高分子應用技術開發”總計畫包括十八項子計畫，由林雲山教授擔任總召集人，陳幹男教授擔任聯絡人，參與教授主持共十八位，因地緣和專業領域之相關性，其中有淡江大學化工系六位，機械系兩位，及物理系一位，另外台灣科技大學高分子及纖維系一位，台灣大學醫學工程中心和輔仁大學化學系一位，本研究計畫為第十六子計畫：“導電高分子材料射出成型之模流分析與應用”，主要在應用模流分析技術應用於導電高分子材料，以射出成型製作具防電磁波干擾（EMI）功能之產品。工作項目包括電腦模具設計、模流觀測分析、電腦模擬、與顯微結構觀察及性質分析相互修正。建立模流分析技術，以電腦模擬分析軟體作模具設計，可縮短模具製造，檢測與設計時間。整合型“功能性高分子應用技術開發”計畫整體分工合作架構如圖 1.1 所示，本研究同時配合整合型計畫開發導電高分子材料應用技術，支援子計畫十五研發金屬化複合塑膠粒及計畫五開發新型工程塑膠用，並提昇導電高分子材料之產品應用技術。

整合型“功能性高分子應用技術開發”計畫

整體分工合作架構

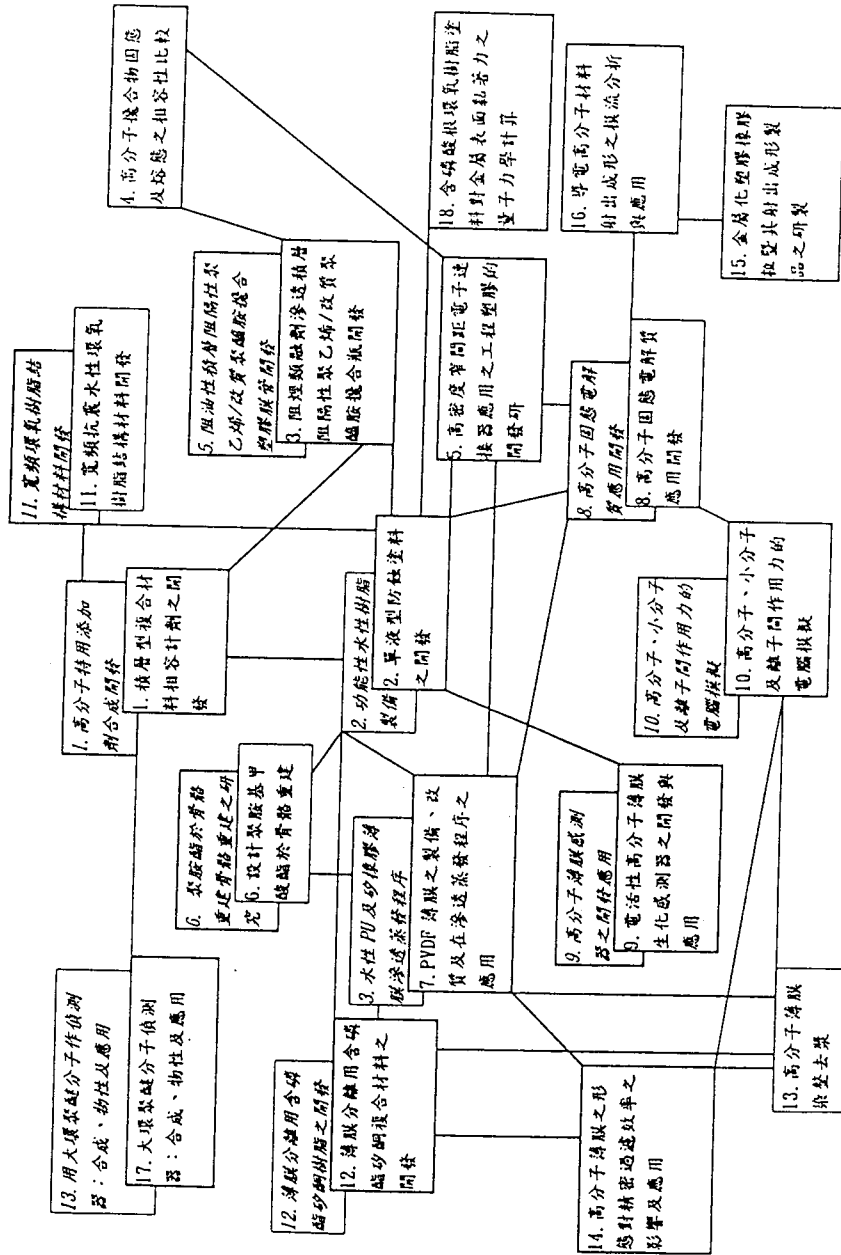


圖 1.1 整合型“功能性高分子應用技術開發”計畫整體分工合作架構

二. 研究內容

2.1 理論背景與文獻回顧

2.1.1 電磁波干擾之產生原因與遮蔽理論

若一導線中流通電流，則導線四週必產生磁場，如果具有電位差，則將對空間產生電場，假如磁場與電場兩者均隨時間變化，則將產生電磁場。而 EMI 的產生包括三要件【2】：

- (1) 具產生雜訊之任何元件，通稱為雜訊產生物(Emitter)。
- (2) 傳送雜訊的媒體。
- (3) 受雜訊影響的元件，稱之為感受體(Susceptor)。

而電磁雜訊之傳送媒體藉由金屬物體，稱為傳導(Conduction)式電磁干擾；若是藉由非金屬物體傳送，則稱為輻射(Radiation)式電磁干擾。電磁干擾發生之頻率範圍一般在 10MHz-100GHz 之間，而一些電子電機、通訊設備產生的電磁干擾或被電磁干擾頻率均有一重要之頻率範圍，如電腦組件約在 450MHz-1GHz 之間。

電磁輻射基本上係由互相垂直的電場和磁場所組成。電場強度(E)和磁場強度(H)的比值(E/H)稱為波阻抗(Wave Impedance)，其單位是歐姆(ohm)。電磁場的特性主要由輻射線、環境介質及輻射源至觀察點之距離所(r)決定。依輻射源至觀察點的距離 (r)，

可將電磁輻射分為近場、遠場及過渡區域【11】，如圖 2.1 所 示：

(1)近場(Near Field)： $r < \lambda/2\pi$ ，又稱為感應場(Induction Field)，此時電磁場的特性取決於輻射源的特性。對於低電流、高電壓所產生的輻射源，電場強度(E)正比於 $(1/r)^2$ ，磁場強度正比於 $(1/r)^3$ ， $E/H < 377 \text{ ohm}$ (空氣介質的特性阻抗)，此時電磁干擾以磁場為主， E/H 值隨 r 增加而遞增。對於高電流，低電壓所產生的輻射源，磁場強度(H)正比於 $(1/r)^2$ ，電場強度正比於 $(1/r)^3$ ， $E/H > 377 \text{ ohm}$ ，此時電磁干擾以電場為主， E/H 值隨 r 增加而遞減。

(2)遠場(Far Field)： $r > \lambda/2\pi$ ，又稱為輻射場(Radiation Field)，其特性由電磁波所經之介質來決定， E/H 的比值等於介質的特性阻抗，此時電磁波可視為平面波，磁場和電場強度皆正比於 $(1/r)$ ，所以磁場和電場的干擾強度相同。

(3)過渡區域(Transition Region)： $r \approx \lambda/2\pi$ ，為介於近場及遠場間之交互區域。

另外，頻率的高低對場的性質亦有影響，高頻時以電場為主，低頻時以磁場為主【12】。

當電磁波入射到導電性遮蔽物時，會因導電性遮蔽物的反射及吸收作用而降低其強度如圖 2.2 所示，而導電性遮蔽物體的遮蔽效率(Shielding Effectiveness, SE)【13】其值為：

$$SE(\text{dB}) = A + R + M \text{ (dB)} \quad (1)$$

A：吸收損失(dB) (由於導體內傳送所致之反射損失)

R：反射損失(dB) (導電體表面與空間之反射損失)

M：多重反射損失(dB) (導電體兩面之反覆反射所至的損失)

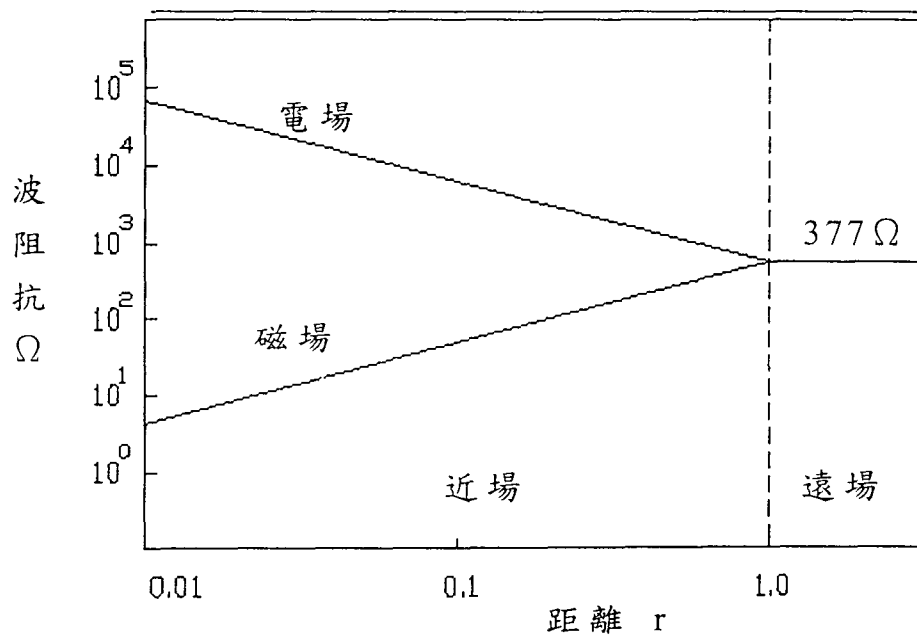


圖 2.1 輻射源之距離與波阻抗之關係【14】

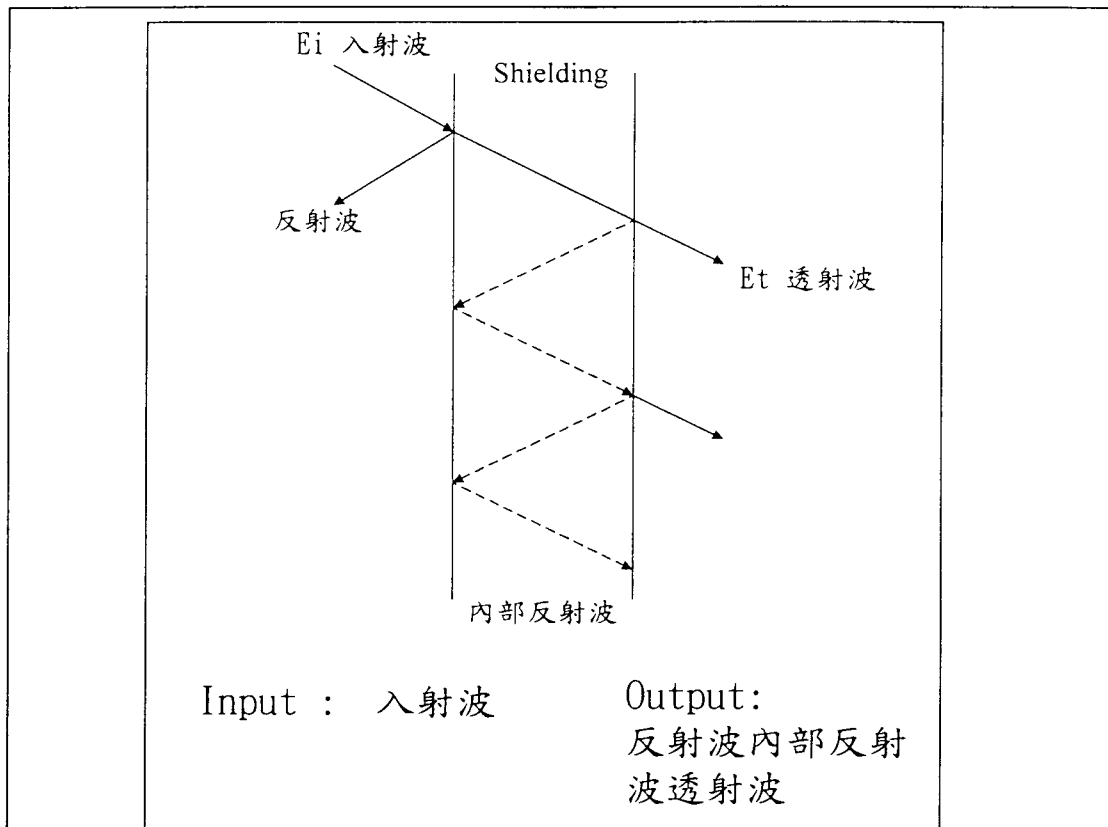


圖 2.2 防電磁波塑膠複合材料的電磁波路徑

反射與吸收損失係隨電磁波頻率、屏蔽材料種類 (電阻係數、導電係數、導磁係數) 及厚薄有關，文獻【14】指出試片厚度變薄其遮蔽效應也隨之下降。此外，反射損失另隨能量場與電磁波阻抗之不同而改變，但對吸收損失而言則無差異；在任何頻率之下，磁場的阻抗低，電場的阻抗高，就大多數的遮蔽材料而言，其阻抗值與頻率成正比，因此對磁能量場而言，其反射損失相當小，於是對磁能量場的遮蔽效果則多倚賴吸收損失【11】。

但實際上遮蔽效率值決定方法則是在測試箱中量測負荷值

(Load)試片和參考值(Reference)試片時訊號強度，代入下式來計算【15】：

$$SE(dB) = 10 \log \left(\frac{P_i}{P_t} \right) \quad \text{其中 } P_i: \text{入射功率強度(Watt/m}^2\text{)} \quad (2)$$

P_t : 穿透功率強度(Watt/m²)

或

$$SE(dB) = 20 \log \left(\frac{E_i}{E_t} \right) \quad \text{其中 } E_i: \text{入射電場強度(Volt/m)} \quad (3)$$

E_t : 穿透電場強度(Volt/m)

2.1.2 電磁波干擾之防止方法

金屬遮蔽是防電磁干擾較常採用的方法。雖然金屬有較佳的遮蔽效果，但其重量重、複雜形狀之成品不易成形等缺點。目前，大部份的電子、電腦、資訊產品外殼都是使用工程塑膠經由射出成形製作。塑膠的表面電阻(Surface Resistivity)一般大約為 $10^{16} \sim 10^{17} \Omega/\text{Sq}$ 。因此，對防電磁干擾遮蔽效果作用上，塑膠通常被歸類為絕緣材料，但由於前述各國法規需求，塑膠材料的防電磁干擾遮蔽效果需要被改善。而使塑膠具有導電功能之方法有以下三大類【13，16】：

(1) 塑膠成形後做二次加工：

- a. 噴塗導電性漆料(Conductive Paint)。
- b. 真空蒸鍍(Vacuum Metallization)。

c. 無電解電鍍(Electroless Plating)。

d. 金屬噴塗(Metal Arc Spraying or Flame Spraying)。

(2) 塑膠內部添加導電填充料：

a. 導電碳黑(Conductive Carbon Black)。

b. 碳纖維(Carbon Fiber)。

c. 鍍鎳石墨纖維(Nickel Coated Graphite)

d. 金屬纖維(Metal Fiber)。

e. 金屬粉、片(Metal Powder, Metal Flake)。

(3) 本質性導電高分子【17】(Intrinsic Conductive Polymer)

a. 分子摻雜(Doping)法，將具有 π -共軛系的高分子(如聚乙炔、PPS等)導入電子受體(Acceptor)或電子性施體(Donor)而將材料之分子結構轉成「電荷移動錯體」(C-T complex)，而形成導電高分子。

b. 電化學合成法，將雜環系分子在電化學反應中進行氧化合成，同時導入電子受體，而形成導電高分子。

c. 熱分解法，將具有熱分解性的高分子，經由高溫處理，將高分子結構轉換成石墨化結構而形成導電高分子。

導電材料種類雖不斷被開發，但選用時應考慮所謂的“3P”，即價格(Price)、性質(Properties)以及加工特性(Processing)【13】。而防電磁干擾的導電填充材料優缺點比較如表 2.1 所示；

Wehrenberg【18】指出欲達到相同的 40 dB 遮蔽效果，導電填充材料所需價格由低到高順序為：鋁鱗片、不鏽鋼纖維、碳纖維、鍍鎳石墨纖維。現行的防電磁波干擾方法如圖 2.3 所示，

其優缺點比較如表 2.2 所示。

由於一般人會將碳纖維與石墨纖維相混淆，因而列於表 2.3 及表 2.4 中以供參考。

表 2.1 導電填充材之優缺點【3，8，16】

導電填充材	優點	缺點
碳纖維	<ul style="list-style-type: none"> • 比重低 • 添加後不會造成物性降低 	<ul style="list-style-type: none"> • 成品外觀為黑色 • 分散性不均勻 • 成品外觀面需塗裝
鍍鎳石墨纖維	<ul style="list-style-type: none"> • 耐腐蝕性佳、機械性佳 • 鍍鎳後增加導電性及熱傳導 	<ul style="list-style-type: none"> • 成品外觀面需塗裝
不鏽鋼纖維	<ul style="list-style-type: none"> • 少量即可達到遮蔽效果 • 電磁遮蔽效果頗佳 	<ul style="list-style-type: none"> • 大量使用才具經濟性 • 成品外觀面需塗裝
鋁鱗片	<ul style="list-style-type: none"> • 價格低遮蔽效果頗佳 • 比重低 	<ul style="list-style-type: none"> • 必須高比例的添加，造成衝擊值等物性降低 • 外觀面須經塗裝

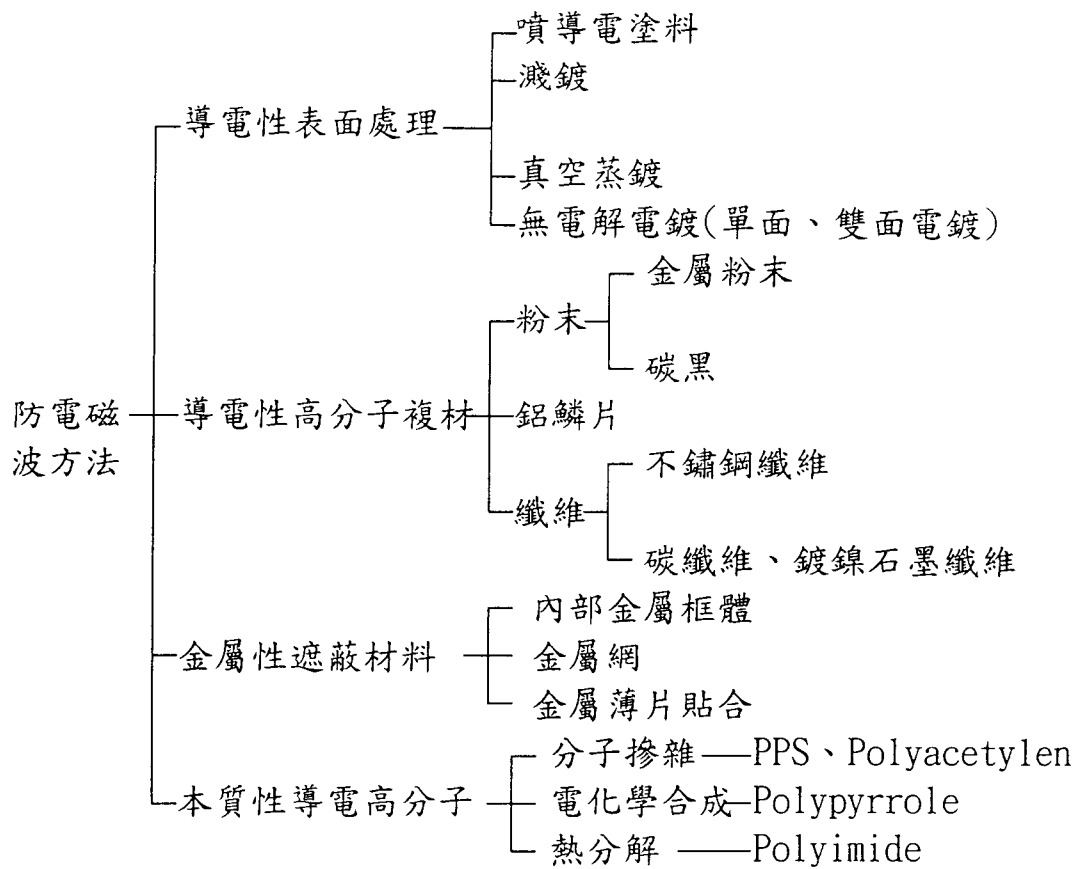


圖 2.3、防電磁波干擾的方法【3】

表 2.2 防電磁干擾方法之優缺點比較【7，19】

導電化方法	優 點	缺 點
導電性漆	<ul style="list-style-type: none"> • 設備費用少 • 表面處理操作方法簡易 • 任何塑膠基材皆宜 	<ul style="list-style-type: none"> • 複雜形狀成品之塗佈不均 • 塗佈層較厚接合較困難 • 塗層易脫落
濺鍍真空蒸鍍	<ul style="list-style-type: none"> • 成型品表面美觀 • 遮蔽性好 	<ul style="list-style-type: none"> • 鍍層須作保護 • 設備貴
無電解電鍍	<ul style="list-style-type: none"> • 鍍層遮蔽效果高 • 電鍍液可浸透到狹縫內可用於複雜形狀之成品 • 外殼嵌合較易 	<ul style="list-style-type: none"> • 設備費用較貴 • 只適用可電鍍之塑膠基材 • 環保問題
金屬性遮蔽材	<ul style="list-style-type: none"> • 遮蔽性好 	<ul style="list-style-type: none"> • 複雜形狀不易製得 • 重 • 維護保養不易 • 外觀面須作塗裝處理
本質性導電高分子	<ul style="list-style-type: none"> • 容易加工成形 	<ul style="list-style-type: none"> • 導電性不足遮蔽要求
防電磁波塑膠複合材料	<ul style="list-style-type: none"> • 成型品加工較不費時 • 無剝落之餘 • 可適量回收 	<ul style="list-style-type: none"> • 塑膠原本質輕特性改變 • 降低機械性質

表 2.3 黑化纖維、石墨纖維、與碳纖維之比較(依燒成溫度)【20】

燒成溫度	名稱	特長
300~500°C	黑化纖維(或耐火焰纖維)	並不表示碳系構造而多半為有機物的無定形物質,具有200~300°C下程度的耐熱性與耐火焰性,電器上的絕緣體。
500~1800°C	碳素纖維	亦會增大耐熱性,但也會表示出導電性,在構造上為碳素構造。
2000°C 以上	石墨纖維	經由結晶性顯著地增加,似乎會表示出石墨構造,而耐熱性、電導性均會進行增加,亦表示出自身的潤滑性。

表 2.4 纖維系充填材料之特性：【20】

	碳黑	石墨
比重	1.8	2.26
平均粒徑	5~45	5~45
形狀	粉末	薄片
膨鬆比重 (磅/立方吋)	20~40	40~70
熱傳導 (cal. cm/秒. °C. cm ²)	0.12	0.28~0.43
耐熱 (°C)	3427	3649
體積電阻 (micro-ohm. cm)	3500~4600	800~1300

2.1.3 導電網路與展弦比之影響

目前實用形的導電性塑膠材料，可分為：(1)添加導電性填料(Filler)所造成具導電之防電磁波塑膠複合材料和(2)本質性導電高分子(Intrinsic conductive polymer, ICP)。而目前商

業化的導電塑膠材料屬前者【19】。

J. Gurland 【21】已建立了導電度與濃度的關係，如圖 2.4，當導電性填充料在塑膠材料內排列流動，因填充材間互相靠近或直接的接觸，於是填充材形成鏈狀(Chain)或網狀(Network)的結構，成為導電通路(Conductive Path)，此時填充料所佔有的體積比率即是所謂的臨界濃度(Critical Concentration)。此現象可用滲透理論(Percolation Theory)【22】加以說明：當塑膠中加入導電性填充材料後，其導電度並不是隨添加量的增加而線性增加，而是當添加量達某一特定比例時，導電度才會急劇增加，超過此一比例之後，即使添加量增高，也只能增加少許的導電度，此一特定比例即所謂的臨界濃度(Critical Concentration)。而電子在填充材之間傳導的最簡單的路徑，就是藉由填充材之間的接觸所形成的網路，隨著接觸路徑的增加，而導電度愈佳。然而微觀上的導電填充材料之間並沒有完全接觸，並且填充材經常以表面處理劑改良表面，來增加塑膠與導電填充材間之鏈結，此時的導電機構稱為電子穿遂效應(Tunnels Effect)【17】，乃因導電填充材相互間之間隙在 10 nm 以下時，電子將跳過此一能隙而形成導電通路，而電子的穿遂效應與電子跳過能障(Potential Barrier)的能力有關，因此導電填充材間之平均距離將影響導電塑膠的導電度。

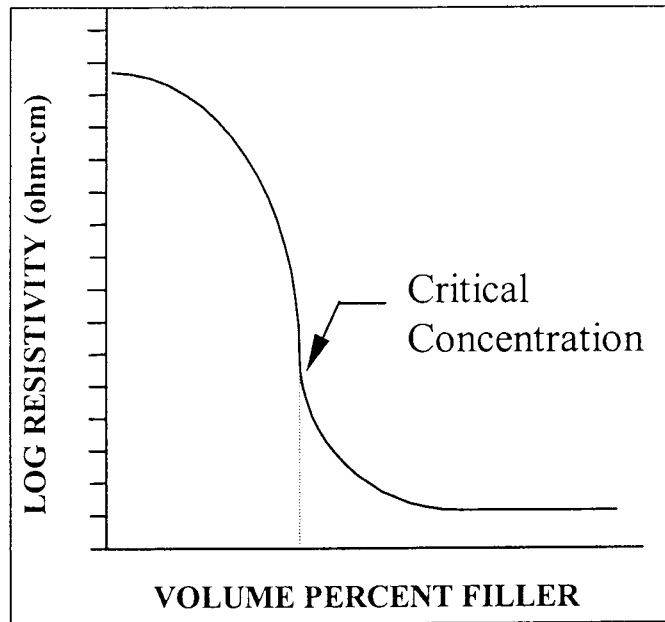


圖 2.4 電阻率與填充料濃度的典型曲線【13】

雖然導電度和遮蔽效率有關聯性，然而導電度並不是遮蔽效率唯一要件，因為遮蔽效率也受到填充材的反射和吸收能力影響，此外填充材大小、形狀及其在基材的分佈也會影響遮蔽效率。

一般而言，實用的導電填充材呈纖維狀，而導電塑膠中導電纖維的特性與添加玻璃纖維之強化塑膠相似【8】，因此必須考慮下列因素，方能得到最佳的導電度與機械性質：1. 添加量(Content)；2. 展弦比(Aspect Ratio)；3. 分散性(Dispersion)；4. 排向(Orientation)，分述如下【8, 9】：

1. 導電纖維之添加量：一般而言，添加量愈高，遮蔽效果愈好但超過其臨界濃度後，其遮蔽效果漸趨緩和；乃因導電纖維的含量太高，螺桿將更易於打斷導電纖維，而降低電

子的導電通路【23】。另一方面，隨著添加量的增加，導電塑膠之流變性質(Rheological Properties)及拉伸強度、抗折強度等機械性質將會下降。

2. 導電纖維之展弦比：導電纖維之展弦比（長度與厚度之比值）愈高，遮蔽效果愈好。長纖維之防電磁波干擾塑膠粒具有較佳的遮蔽效果(如使用不銹鋼纖維、鍍鎳碳纖維、鍍鎳石墨纖維)，同時可使用較少的添加量。Lu【24】經由實驗證明具高展弦比的鍍鎳碳纖維有更佳的導電效果。因此可由圖 2.5 來說明：展弦比高的導電材料可以在成品內形成較佳的導電網路。但展弦比比太高時，在射出過程中經由料管的塑化、模穴斷面的變化及塑料流動速度等影響而扭曲變形或斷裂。

3. 導電纖維之分散性：射出螺桿的塑化幾何外型參數與射出成形條件，將影響最後導電纖維分散於成品中均勻度與纖維的最大長度，是一個關鍵且複雜的問題。導電材料經過表面處理如塗裝一層均勻偶合劑或加入分散劑時，可增加防電磁波干擾塑膠粒之流動性，而導電纖維的分散也會較均勻。

4. 導電纖維之排向：Martisson【25】指出 ABS 添加碳纖維之導電塑膠，經射出成形其導電性沿流動方向增加，且離澆口越遠處的導電性越佳，乃因沿流動方向之模穴斷面中纖維的微結構(Microstructure)排向為【26】：

- (1) 剪切層(Shear Zone)，纖維排向主要平行流動方向；(2) 中心層(Core)，對短纖維之排向為任意(Randomly)方向排，但對長纖維而言，明顯的其主要排向將橫向(Transverse)於流動方向。而離澆口越遠處的纖維量越多，因此可增加導電通路。

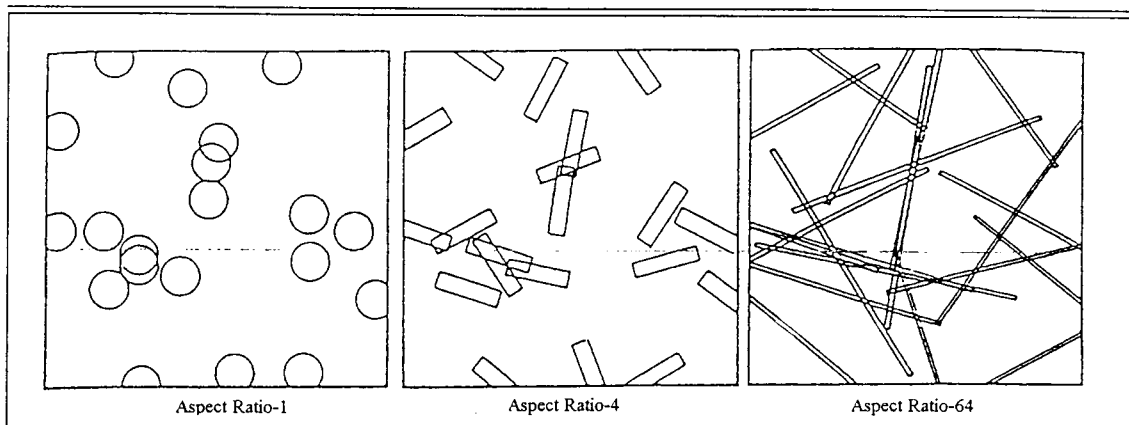


圖 2.5 展弦比對導電網路的影響【22】

導電塑膠產品外殼具有遮蔽效應，其原因是當電磁波進行途中碰到導電性物質，會因導電性物質之反射及吸收作用而降低其強度。使用防電磁干擾導電塑膠材料製造產品外殼以抵擋電磁波干擾的原始構想，是由於 Kortschot 等人【22】在實驗中發現當導電填充料加入塑膠到一臨界濃度時，導電填充料會形成一鏈狀或網狀的結構，形成導電通路。Davenport 【27】則在報告中指出導電係數係隨展弦比(Aspect Ratio, AR)增加而上升，臨界濃度(ϕ^*)與展弦比(AR)大小平方成反比：

$$\phi^* \propto \left(\frac{1}{AR}\right)^2$$

亦即展弦比的增加可降低其導電填充料之含量，且高展弦比較易形成導電網路。

2.1.4 射出成形模具的考量

使用較大尺寸的豎澆道(Sprue)及圓形澆道(Round Runner)，澆道應避免太長，以免造成擾流及剪應力太大，而使纖維長度斷裂太嚴重。澆口的大小和產品設計有關，點狀澆口(Pin Gate)、潛伏式澆口(Submarine Gate)由於有 90°或更大的轉角，易將纖維打斷應避免使用，大部份的模具設計還是以較大的澆口較好。而射出機之噴嘴，一般為導電材長度的 1/2~2/3 孔徑較適合；此外，模穴中應避免有銳角的產生，且模穴斷面的變化應漸進而平緩，以防止亂流的產生。模溫對導電性並不產生重大的影響【28】，但較高的模溫不僅可改善成品的外觀面，如減少浮纖及淡化結合線，也將增加中心層(Core)的厚度【29】。

H-L Huang, C-C. A. Chen【4】曾針對具有複合式扇形澆口系統的可視化 EMI 試片射出成形模具，以 PC+ABS 塑膠材料，進行模流觀測及電腦模擬模流分析，並對防電磁波塑膠複合材料之射出成形模流分析進行初步探討。更進一步，Yi-Lung Chou, C-C. A. Chen【30】對可視化之 EMI 試片模具進行修

改，其中複合式扇型澆口之設計為：具有 180° 環形澆道與梯型分澆口；在改進 EMI 標準試片模具的流道系統後，有效改善流動噴泉現象與射出過保壓等問題。因此，對於防電磁波塑膠材的射出成形應用極具潛力，並可準確的觀測塑料流動波前之行進方式。

表 2.5 所示為影響防電磁波塑膠複合材料射出成形的遮蔽效果之條件；表 2.6 乃使用防電磁波塑膠複合材料射出成型故障排除的經驗。

表 2.5 影響遮蔽效果的成型條件【9】

射出機結構	模具設計	射出條件
<ul style="list-style-type: none"> ◆螺桿之溝深 ◆螺桿之壓縮比 ◆螺桿壓縮段之長度 ◆噴嘴 	<ul style="list-style-type: none"> ◆澆口 ◆澆道 ◆模穴流長 	<ul style="list-style-type: none"> ◆料管溫度 ◆螺桿轉速 ◆射出速率 ◆背壓 ◆模溫

表 2.6 防電磁波塑膠複合材料射出成型之故障排除【9】

缺陷	可能發生原因	建議改善之方法
導電均勻性不良	成品表面產生塑料過量	降低填充速率 提高熔膠溫度 降低保壓壓力
	過高的剪切力造成導電材斷裂	降低背壓 降低射速 降低螺桿轉速 檢查澆口、澆道及噴嘴尺寸
	塑膠基材中的導電材料不足	檢查導電材料之添加量或塑膠基材
成品中之導電性有差異	流動前端之導電材熔膠間的混合不佳	提高熔膠溫度和模具溫度
	導電材射出時，受到澆口尺寸之限制	加大澆口尺寸 降低射速
	充填時產生噴流現象	降低射速
遮蔽效果不穩定	導電材堆積聚集	降低螺桿速度 提高進料管之料管溫度
	分離、乾混不均勻現象	避免從乾燥器掉落之距離過長 進料漏斗太大

2.1.5 電腦模擬模流分析

電腦輔助工程分析(CAE-Computer Aided Engineering)的最大效益為：減少 Trial & Error 的次數，節省大量測試所需的金錢與時間，對於無法由測試取得的數據，亦可經由 CAE 的輔助分析而得到預測的結果，因此對於縮短產品開發時間及提升產品質

有相當大的助益【31】。

對於射出成形的 CAE 軟體，如澳洲 MOLDFLOW、美國的 C-MOLD 及台灣清華大學的 CAE-MOLD，已廣泛的被業界所採用。而電腦模擬射出成形，乃利用理論分析的方式建立一套描述高分子在射出成形之熱力歷程(Thermal-Mechanical History)，包括【32】：

1. 塑料參數：如 PVT 值、黏度、熱傳導係數、比熱等性質。
2. 射出條件：如料管加熱溫度、模具溫度、射出壓力等。
2. 射出成品之微結構：如分子鏈之排向、分子結構、型態學 (Morphology) 之分佈等。

因此一套完整的射出成形理論應包含：

1. 高分子加工理論：

- (1) 質量守恆定律：即連續方程式，保持塑料於加工過程中的質量守恆。
- (2) 動量守恆定律：即動量方程式，乃建立塑料在加工過程中受力變形而流動的關係。
- (3) 能量守恆定律：即能量方程式，將建立塑料於加工過程中能量的變化。

2. 塑料之物性資料：

- (1) 熱力學性質：即 PVT 方程式或狀態方程式，用以描述塑料於加工過程中，PVT 及相變化的關係。
- (2) 流變學性質：本質方程式，描述塑料於加工過程中受

力與流動變形的行為。

由上述的理論模式再配合電腦，應用有限元素法(FEM-Finiet Element Method)以求解複雜成品的射出成形模擬，此方法已成功的被運用於上述的 CAE 軟體上。而現行的 CAE 模擬軟體之 Fiber 模組，均以短纖維理論所發展而來，例如長 0.2 mm 之 RTP 287 NYLON66 + 40w% 的 Carbon Fiber 及 GE LEXAN 3412 + 20w%之 Glass Fiber，已經成功被運用於 MOLDFLOW 的 Fiber 模擬【33】。因此本研究將利用 MOLDFLOW 之 Fiber 模組，先針對具有長纖維之防 EMI 塑膠複合材料(Nylon 6 + 長 6 mm 之 NCG 纖維)，進行 Notebook 電腦外殼實物射出成形及電腦射出充填、纖維排向的模擬比對，藉以找出長纖維模擬結果與實物射出的差異，可提供具有長纖維塑膠複合材料電腦模流分析修正的方向。

2.2 可視化模具之模流分析觀測

2.2.1. 可視化模具設計

由先前的研究【34】，具有複合式扇形澆口設計之可視模具，其 180 度環形澆道與梯形分澆口，將有效改善模具中塑料流動充填時所產生的噴泉效應，並可增加鋁薄片的分散性，以產生均勻的導電網路。

為了解決可視模具中塑料於模穴內產生充填不平衡造成過保壓、增加單位時間之進膠量、模具觀測窗無法觀察到豎澆道進料的充填行為、相機無法同步拍下上下模穴的流動充填情形等問題，模具已經修正如下【30】：

- (1) 未修正之模穴，如圖 2.6 所示，經由減少模穴中 180 度環形澆道的梯形分澆口數目，如圖 2.7 中 “A”、“B” 所示，已消除模穴內因充填不平衡所造成的過保壓情形。豎澆道之上下尺寸各加大 1 mm，以增加單位時間的進膠量。
- (2) 原公模側的中央間格塊，如圖 2.8 所示，修正後以 310X150X25mm 的強化玻璃取代，如圖 2.9 所示，已解決模具觀測窗無法觀察到豎澆道進料的充填行為與相機無法同步拍下上下模穴的流動充填情形的問題。

而圖 2.10 所示，為模修完成的可視模具，其模穴為符合

ASTM D4935-89【35，36】之 EMI 標準測試片，詳細可視模具設計圖請詳見附錄 A-1~A-3。

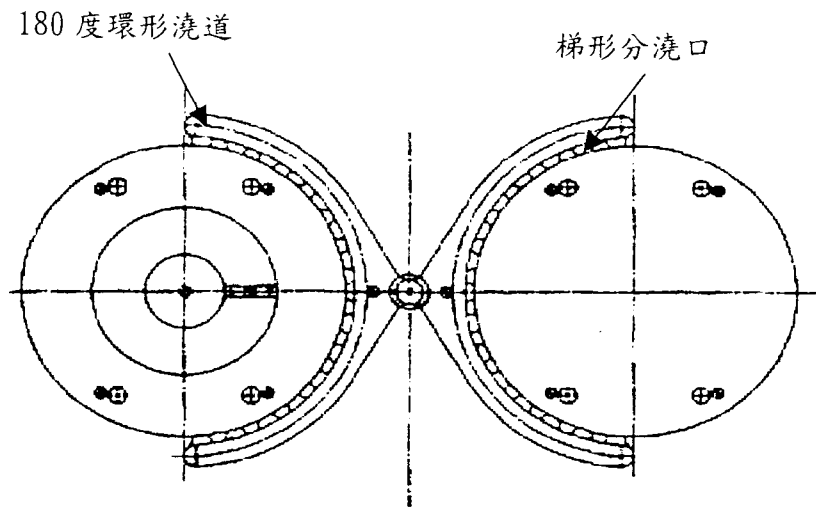


圖 2.6 尚未模修之模穴圖

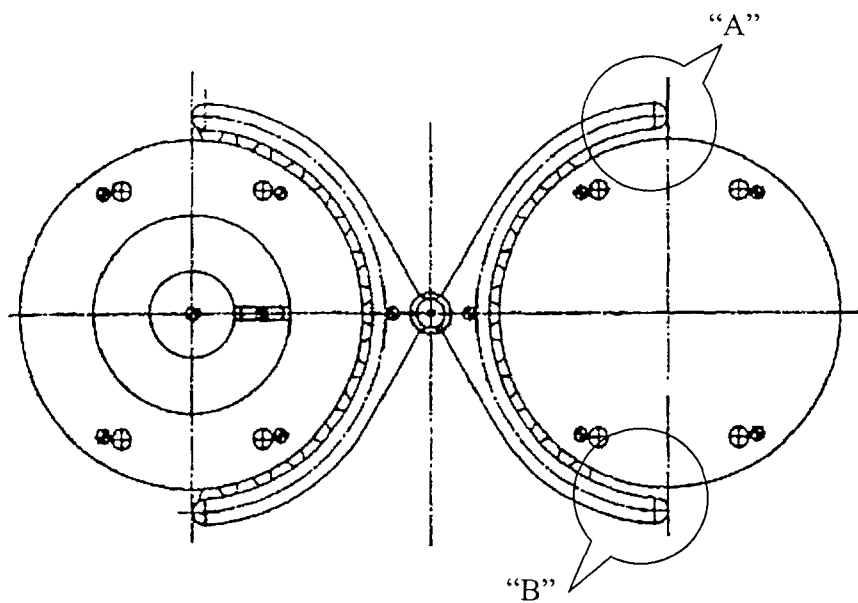


圖 2.7 減少梯形分澆口數目後之模穴圖

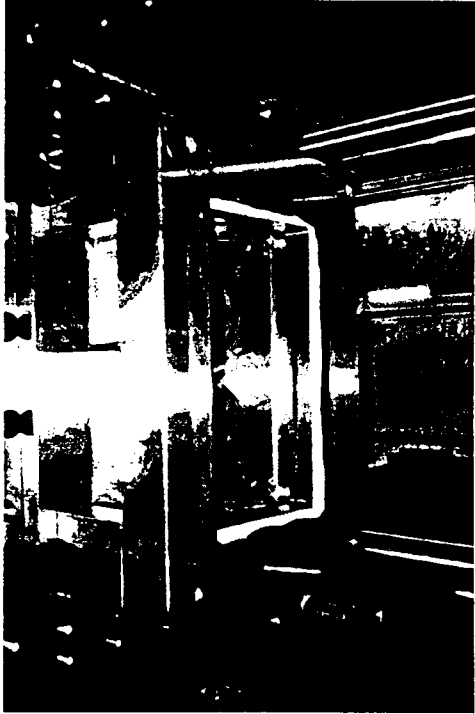


圖 2.8 尚未修正之觀測窗



圖 2.9 修正後之觀測窗

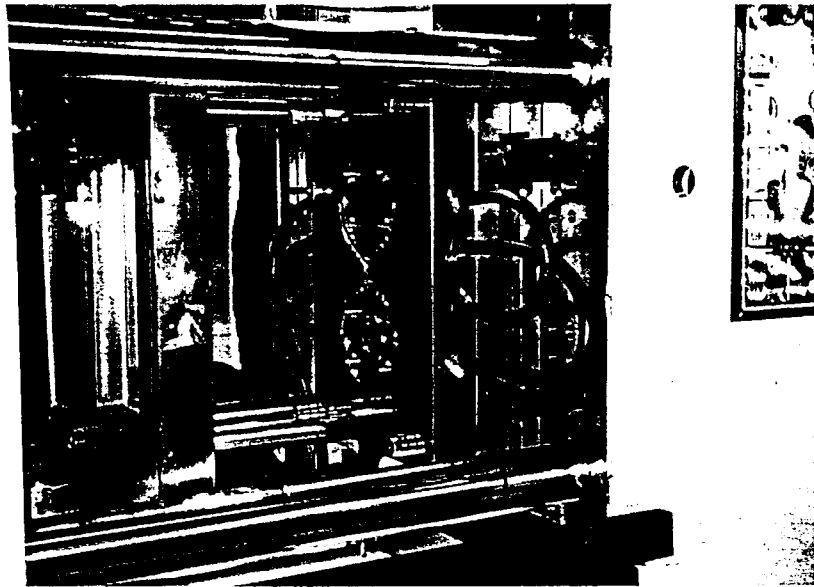


圖 2.10 完成模修之可視模具

2.2.2. 可視化模具模流觀測實驗

本次實驗將應用先前已建立的可視模具，以 RTP-299AX77373A 防 EMI 塑膠複合材料(其物性請參閱第 2-3 節)，分析其在具有 180 度環形澆道與梯形分澆口的複合式扇形澆口之可視模具中的流動充填情形，進而瞭解射出成型參數對實際模具中防 EMI 塑膠複合材料的流動波前行為；而利用相機的高速連續拍攝，以記錄每一階段的塑料流動波前。

實驗中所使用之儀器設備與材料如表 2.7 所示，相關實驗參數如表 2.8 所示。

表 2.7 模流觀測儀器設備

材料	RTP-299AX77373A
射出成形機	台中精機，VS-130 LG，螺桿直徑 40mm
照相機	Nikon, F5
鏡頭	Nikon, AF Micro 105mm/f2.8D
照明設備	500W 太陽燈
可視模具	模具圖詳見附錄 A-1、A-2、A-3

表 2.8 模流觀測參數設定

射出料管溫度	<ul style="list-style-type: none"> • 後段 270℃ • 中段 250℃ • 前段 250℃ • 射嘴 270℃
螺桿轉速	35 rpm
射膠速度	50%
射膠壓力	45 Bar
加料位置	120 mm
鎖模力	10 Bar
模溫	90 °C
相機光圈與快門	F5 自動曝光模式(P)
拍攝速度	約 6 fps
底片	Kodak Gold 400

以下為使用可視化模具，使用上列之條件來進行實際射出，所拍攝下來之塑料連續充填圖，由圖 2.11 中可觀察出，其並未充填完成，此在 2.8 節終將進行詳細的說明。



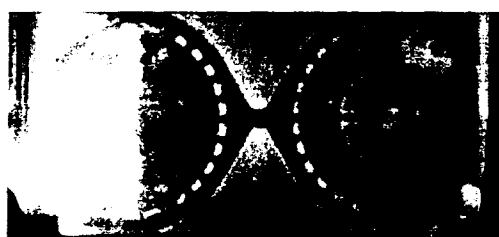
(1)0 秒



(5)0.64 秒



(2)0.16 秒



(6)0.8 秒



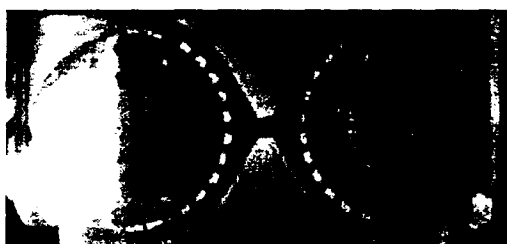
(3)0.32 秒



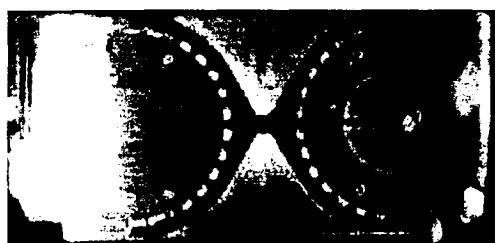
(7)0.96 秒



(4)0.48 秒



(8)1.12 秒



(9)1.28 秒



(13)1.92 秒



(10)1.44 秒



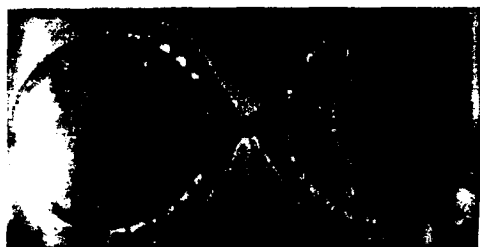
(14)2.08 秒



(11)1.6 秒



(15)2.24 秒



(12)1.76 秒

圖 2.11 可視模之塑料連續充填圖

2.3.EMI 標準試片射出成形

2.3.1. EMI 標準試片模具

使用圖 2.12 是單一扇形澆口模具來進行 EMI 標準試片的射出，射出完成後，並將其成品與複合式扇形澆口進行 EMI 實驗，相互比較觀察其間的遮蔽值差異，此單一扇型澆口模具所射出之 EMI 標準試片尺寸依據前述 ASTM D4935-89【35，36】。

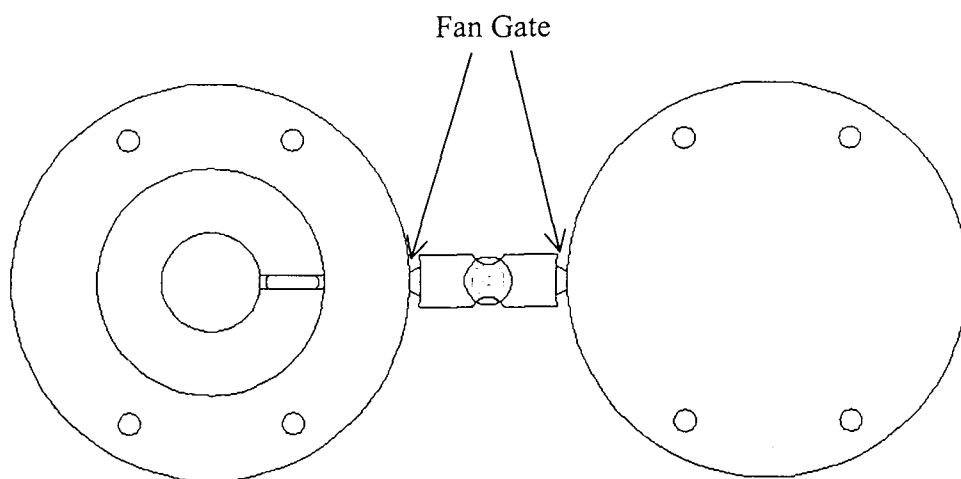


圖 2.12 單一扇形澆口模具示意圖

2.3.2.EMI 標準試片實驗

使用表 2.9 之 EMI 標準試片射出參數，來進行射出，由於，模具為非可視模，故射出的壓力較可視模為小，成形性也必定比可視模為好，並不會有充填不足的現象發生。

表 2.9 EMI 標準試片射出成形參數

模具	符合 ASTM-D4935-89 試片之模具(非可視模)
射出成形機	Toshiba, IS150 EN
射出料管溫度	<ul style="list-style-type: none"> • 後段 270°C • 中段 250°C • 前段 250°C • 射嘴 270°C
材料	RTP-299AX77373A
射膠速度	70%
射出壓力	70 kg/cm ²
模溫	75 °C

2.4. 筆記型電腦 LCD 板射出成形

2.4.1. LCD 板射出成形

表 2.10 為 LCD 板之射出參數，使用此參數進行實際射出及短射，與電腦模擬相比較其差異，並將成品使用 SEM 或 OM 進行纖維結構之觀察，同時，將成品送至工研院材料所進行進行 EMI 測試。

表 2.10 LCD Panel 射出成形參數(a)

材料	RTP-299AX77373A
射出成形機	Mitsubishi, 290M S III
射出料管溫度	<ul style="list-style-type: none"> • 後段 270℃ • 中段 250℃ • 前段 250℃ • 射嘴 270℃
射膠速度	70 %
射出壓力	80 kg/cm ²
模溫	75 °C

2.4.2. LCD 板短射實驗

本實驗所使用之已商業化 Notebook 電腦 LCD Panel 上蓋，如附錄 A-6 所示，其規格屬於 B5 Size，成品平均肉厚 2 mm，模具使用豎澆口 (Sprue Gate) 進澆，成品之射出成形條件如表 2.11 所示。

由於 RTP-299AX77373A 鍍鎳石墨纖維塑料之物性參數，如 PVT 值、黏度、熱傳導係數、比熱等性質，MOLDFLOW 並無此 Database

，因此委託 MOLDFLOW 澳洲原廠進行相關測試，以提供如附錄 A-4 所

示之相關物性。

表 2.11 LCD Panel 射出成形參數(b)

材料	RTP-299AX77373A
射出成形機	Mitsubishi , 290MSⅢ
射出料管溫度	<ul style="list-style-type: none"> • 後段 270℃ • 中段 250℃ • 前段 250℃ • 射嘴 270℃
螺桿轉速	35 rpm
射膠速度	70 %
射出壓力	80 kg/cm ²
模溫	75 °C

2.5. EMI 遮蔽值測試

2.5.1. EMI 遮蔽值測試方法

為了得到 RTP-299AX77373A 防 EMI 塑膠複合材之 EMI 遮蔽 dB 值，將進行如圖 2.13 所示之 ASTM D4935-89 Coaxial Transmission Test 之標準 EMI 試片測試。再利用已商業化之 Notebook 電腦 LCD Panel 上蓋外殼做相同的測試以獲得實際產品之 EMI 遮蔽值，其外型尺寸如附錄 A-6 所示。本實驗委託工研院工業材料所進行，量測頻率範圍為 30MHz~1000MHz。

EMI 標準試片 dB 值測試，主要進行之 EMI dB 值測試參數如表 2.12 所示，對 EMI 標準試片將比較不同扇形進澆系統與不同射出螺桿轉速對 EMI 遮蔽效果的差異；而 LCD Panel 的測試則以豎澆口進澆，評估不同螺桿轉速之 EMI 遮蔽效果。

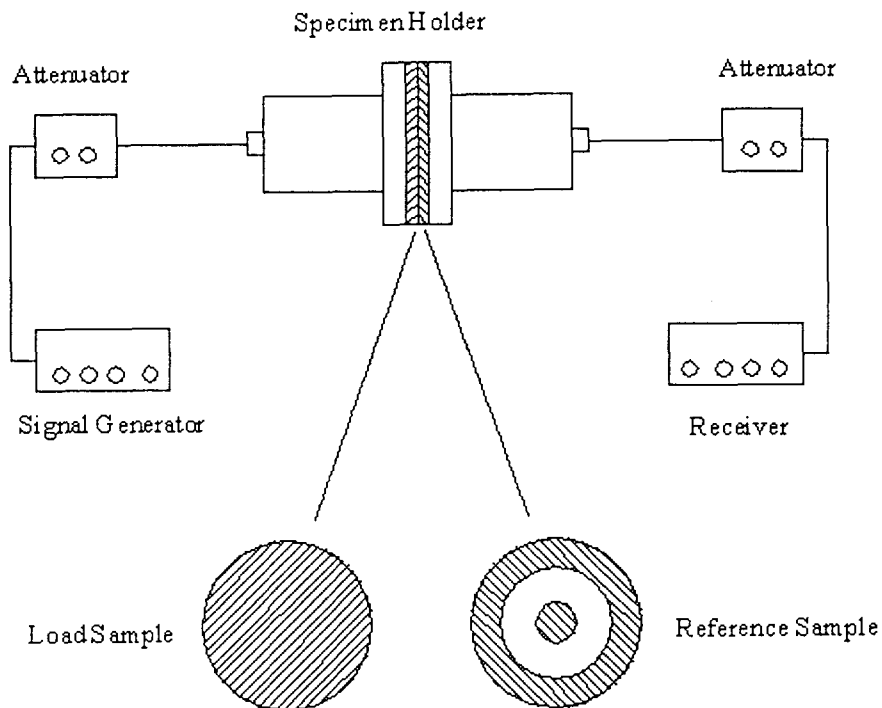


圖 2.13 EMI 試片 dB 值測試設備示意圖

2.5.2. EMI 遮蔽值測試結果

經由工研院測試後之 EMI 遮蔽 dB 值報告，詳見附錄 A-5。而測試報告的樣品註解欄即對應表 2.12 中之測試樣品編號。圖 2.14 所示為，不同螺桿轉速下之複合式扇形澆口與單一扇形澆口的 EMI 標準試片遮蔽值；圖 2.17 所示為，LCD Panel 上蓋之 EMI 測試取樣圖，圖 2.15 所示為，LCD Panel 上蓋不同螺桿轉速下的 dB 值；圖 2.16 所示為，不同進澆系統對應不同螺桿轉速的 EMI 遮蔽平均值。圖 2.14 與圖 2.15 有一共通的現象：即不論何種進澆模式或成品厚度，其 dB 值均隨著測試頻率增加而增加。以下將比較說明不同進澆系統、不同射出螺桿轉速對 EMI 遮蔽效果的差異。

(1) 進澆系統對 EMI 遮蔽值的影響

由圖 2.14 可看出，具有單一扇形澆口之 Disk-10、Disk-11、Disk-12 試片的 EMI dB 值，在 300MHz 以上的遮蔽效果明顯高於具有複合式扇形澆口之 Disk-1、Disk-2、Disk-3 試片的 EMI dB 值，此一現象可解釋為：由可視模分析已知道複合式扇形澆口的進澆模式，將消除塑料流動的噴泉效應，但是複合式扇形澆口屬於多點進澆口模式，會產生多方向之流動波前，促使大量的縫合線(Weld Line)產生，由於縫合線是塑料機械強度最弱的區域，而對於防 EMI 干擾之 NCG 纖維而言，位於縫合線上的纖維其排向由於流動波前的「噴泉流動」模式，將使結合面上的纖維互相平行，因此無法形成互相搭接之導電網路，所以 EMI 遮蔽值相對降低。

而對於單一扇形進澆口而言，由於在 EMI 試片模穴中並無厚度斷面上的變化，因此其導電 NCG 纖維排向穩定，並且無縫

合線的產生，所以具有完整的導電網路，相對的其 EMI 遮蔽值增加。

圖 2.14 所示為具有豎澆口之 LCD Panel 上蓋 EMI 遮蔽值，其成品厚度雖然僅有 2 mm，但仍具有高的 EMI 遮蔽值。

(2) 螺桿轉速對 EMI 遮蔽值的影響

由圖 2.14 可看出，具有單一扇形澆口之 Disk-10、Disk-11、Disk-12 試片，射出螺桿轉速越高其 EMI 遮蔽值越低，此一現象可解釋為：螺桿轉速增加將使 NCG 纖維被打斷的機會增加，而降低電子的導電通路。

螺桿轉速對於具有複合式扇形澆口之 Disk-1、Disk-2、Disk-3 試片而言，適當的螺桿轉速將可提升其 EMI dB 值，如圖 2.14 所示，此一現象可解釋為：由於縫合線的產生，促使具有複合式扇形澆口的試片其 EMI dB 值較低，然而稍高的螺桿轉速可使塑料溫度升高，使縫合線上的 NCG 纖維彼此間之距離縮短，增加導電機會。但是太高的螺桿轉速將使纖維斷裂嚴重，而破壞整體的導電通路。

而螺桿轉速對厚度 2 mm 之 LCD Panel 上蓋 EMI 遮蔽值影響，由圖 2.15 顯示在低轉速下之 LCD-1 試片(35 rpm)有較高的遮蔽值趨勢。而圖 2.16 可看出不同螺桿轉速下不同澆口系統之 EMI 遮蔽值，其中顯示轉速 35rpm 時的豎澆口具有最高的遮蔽值。

表 2.12 EMI 遮蔽 dB 值測試參數表

樣品編號	模具進澆系統	螺桿轉速	成品厚度
Disk-1	複合式扇形澆口，如圖 3.2 所示	35 rpm	3 mm
Disk-2		60 rpm	
Disk-3		100 rpm	
Disk-10	單一扇形澆口，如圖 3.7 所示	35 rpm	3 mm
Disk-11		60 rpm	
Disk-12		100 rpm	
LCD-1	豎澆口進澆及 EMI 測試位置如圖 3.8 所示	35 rpm	2 mm
LCD-2		60 rpm	
LCD-3		100 rpm	

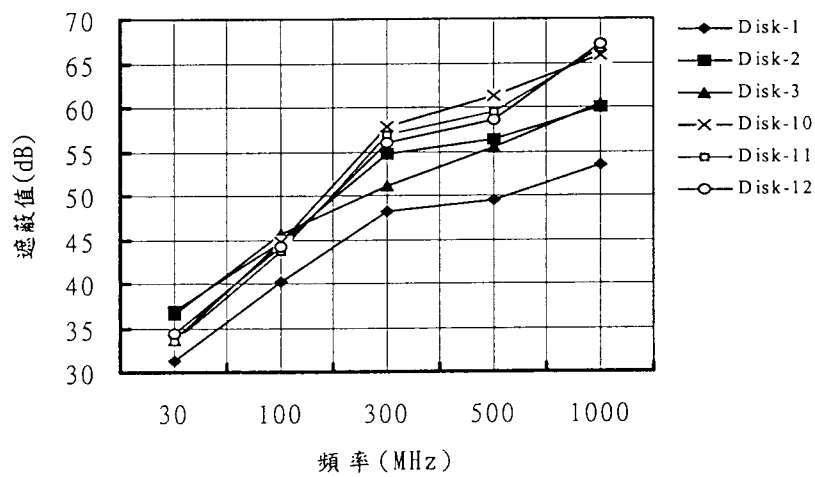


圖 2.14 複合式扇形澆口與單一扇形澆口之 EMI 試片遮蔽

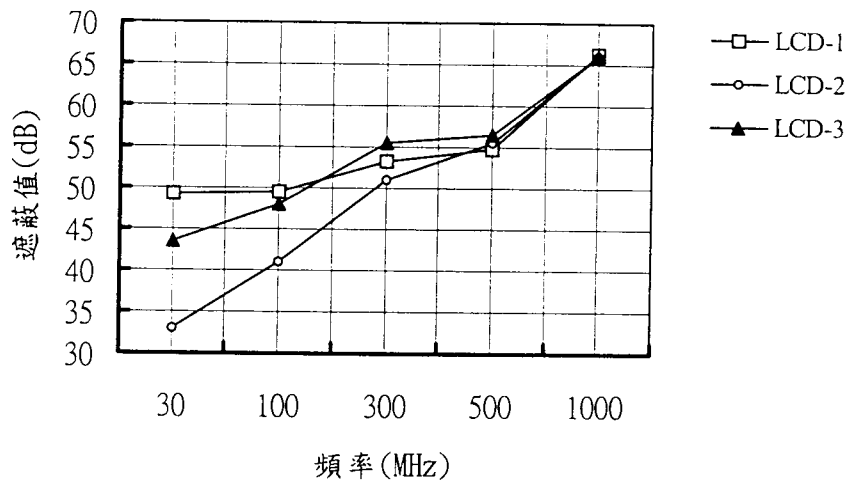


圖 2.15 具豎澆口之 LCD Panel 上蓋 EMI 遮蔽值

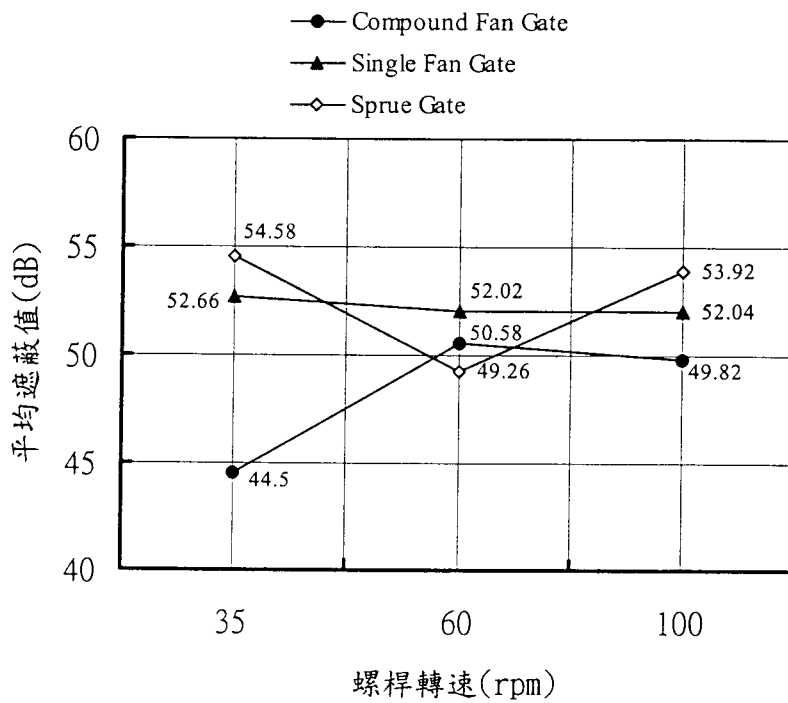


圖 2.16 不同螺桿轉速之進澆口系統 EMI 遮蔽值

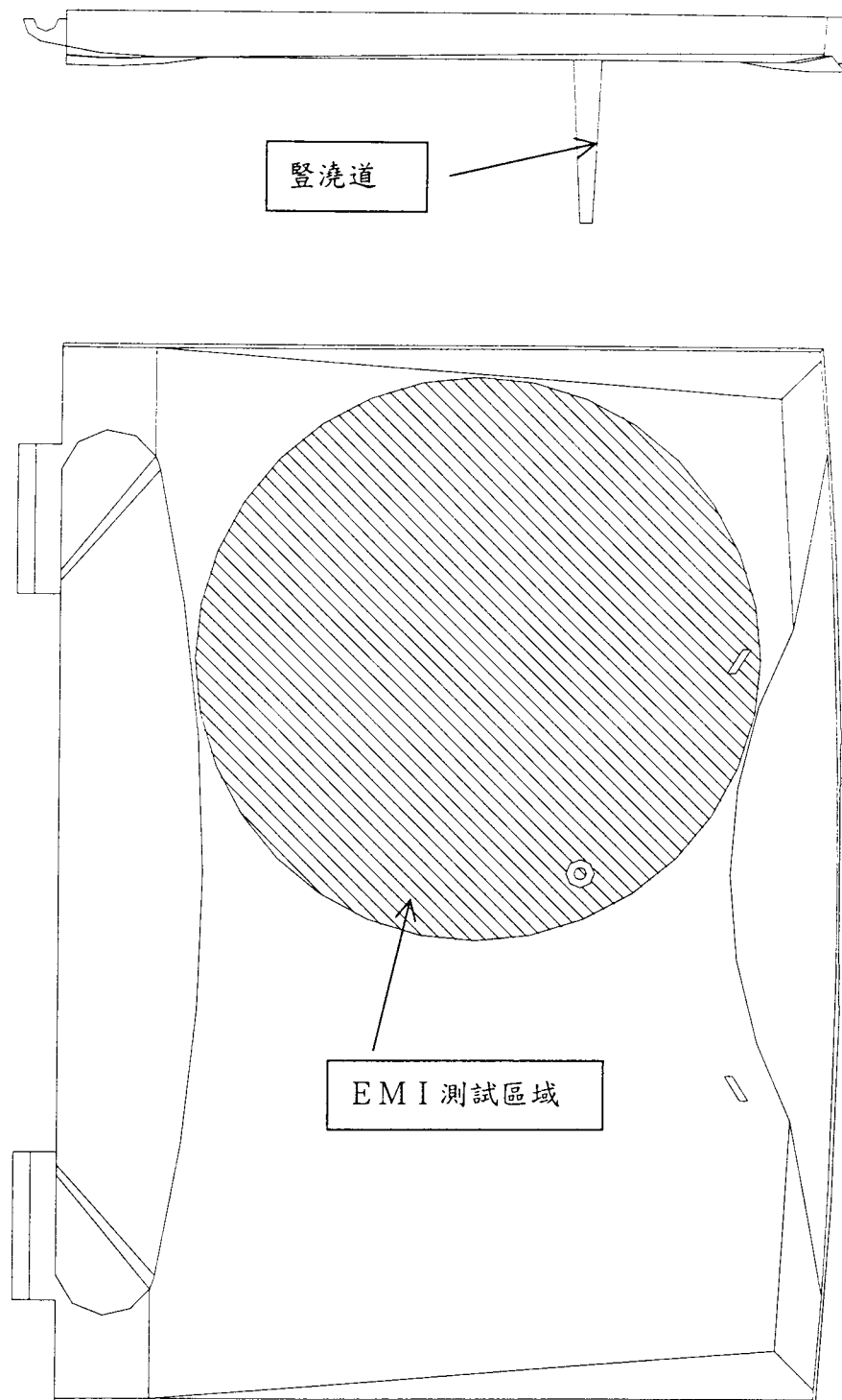


圖 2.17 LCD Panel 之進澆系統及 EMI 測試位置示意圖

2.6. 金相微結構分析

2.6.1. 射出成形微結構

為了瞭解添加纖維塑料的射出成形行為，其中對於加強相（即纖維）的認識最為重要，包括：纖維的排向、含量及彎曲【26】。而對於射出成形成品之微結構(Microstructure)，由厚度斷面方向來看，一般可分三區域：中心層（Core）、剪切層(Shear Zone)及表面層(Skin)，因此添加纖維的塑料在這三區域中的排向將有明顯不同。

而射出參數、塑化單元設計參數及塑料的特性，將決定中心層、剪切層及表面層的結構。Bailey 與 Rzepka【41】針對 NYLON 添加長度 0.8 mm 及 0.17 mm 之玻璃纖維，進行上述參數對微結構層厚度影響的研究，歸納如表 2.13 所示，其中射速及保壓之影響最為明顯。

表 2.13 射出變數增加對微結構厚度之影響

成形參數	Core	Shear Zone	Skin
料管溫度	增加	減少	減少
螺桿轉速	增加	減少	減少
加料背壓	減少	增加	增加
射速及射壓	增加	減少	減少
保壓及冷卻	減少	增加	增加
模溫	增加	減少	減少
纖維長度	增加	減少	減少

2.6.2. 纖維排向機構(Mechanisms of Fiber Orientation)

在模穴中長纖維與短纖維的運動性並不相同，如圖 2.18 所示，長纖維所需之轉動慣量明顯大於短纖維，因此在相同的射出條件下

短纖維之再排向性將易於長纖維，並且運動阻力也低於長纖維。

對於纖維在模穴中的排向結構 (Fiber Orientation Structure, FOS)，Bailey 與 Rzepka【40】證明添加長纖維之塑料流動波前行為，將符合 Tadmor【41】提出之「噴泉流動」(Fountain Flow) 熔融塑料之流動模式：無論模穴厚度的厚薄與否，塑料流動波前將依據噴泉的流動模式前進。

文獻【26】更針對 NYLON 66 + 30 wt% 長度 10 mm 與 0.6 mm 之玻璃纖維，進行射出成形之纖維排向研究，其中纖維在中心層、剪切層及表面層之排向機構說明如下；而對稱於模穴中心之流動波前及速度場，如圖 2.19 所示。表 2.14 所示為長纖維與短纖維在不同排向層的特性。

(1) 中心層(Core)

因為模穴內纖維排向的開始位置起源於澆口流動模式(Gate Flow)，而一般澆口通常為快速之擴展流(Diverging Flow)。而對擴展流之纖維排向趨勢將橫向(Transverse)於流動方向；對收縮流(Converging Flow)而言，則平行於流動方向，如圖 2.20 所示。因此模穴通道中若無斷面上的變化，其中心層纖維排向機構將因循澆口流動模式。而速度場如圖 2.19 所示，屬於高速流動區域。而長纖維具有明顯的波浪狀排向模式。

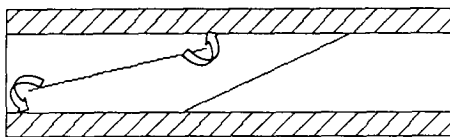
(2) 表面層(Skin)

此層為接近模壁區域，如圖 2.19 所示，熔融的塑料由模穴中心持續的供給，且流動波前之薄膜 (Front Membrane) 將進行一連串的膨脹(Inflation)、拉伸(Stretching)行為，

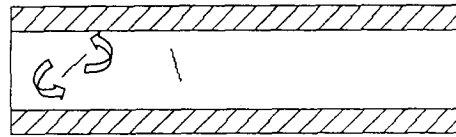
直到接觸模壁冷卻產生固化，此時纖維的排向將平行於流動方向；而流動波前繼續前進，先前已經固化的表層(Solid Skin)將朝模穴中心成長，直到與熔融塑料介面為零之速度場。因此表面層之纖維排向機構，乃由 Tadmor 的噴泉流動模式所形成，並且纖維的排向平行於流動方向。

(3) 剪切層(Shear Zone)

由圖 2.19 可知，剪切層乃介於表面層與中心層之間，其速度場介於表面層之零速度及靠近中心層的最大速度之間，因此同時受到纖維排向機構：剪切流(Shearing Flow)與拉伸流(Stretching flow)之影響，使得纖維由澆口流動模式再排向，而傾向於流動方向之排向。由於纖維在此區域的強烈再排向趨勢，使得纖維長度明顯短於中心層之長度。此區域中長纖維與短纖維具有相同的排向。



(a)



(b)

圖 2.18 纖維在模穴內之運動模式，(a)長纖 (b) 短纖【41】

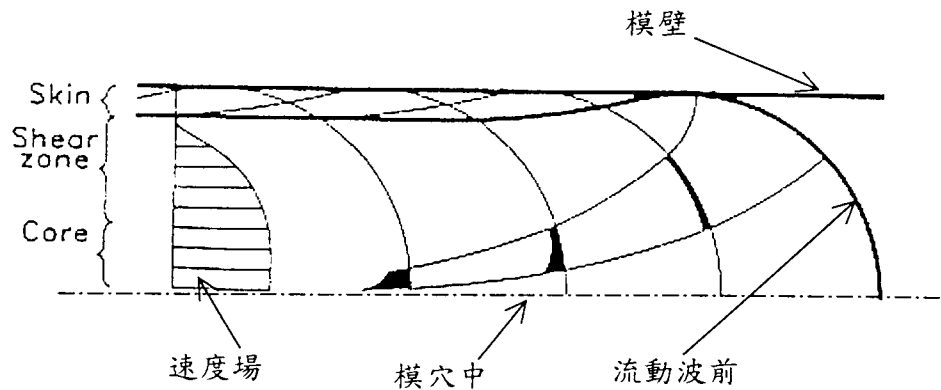


圖 2.19 模穴內之流動波前示意圖【26】

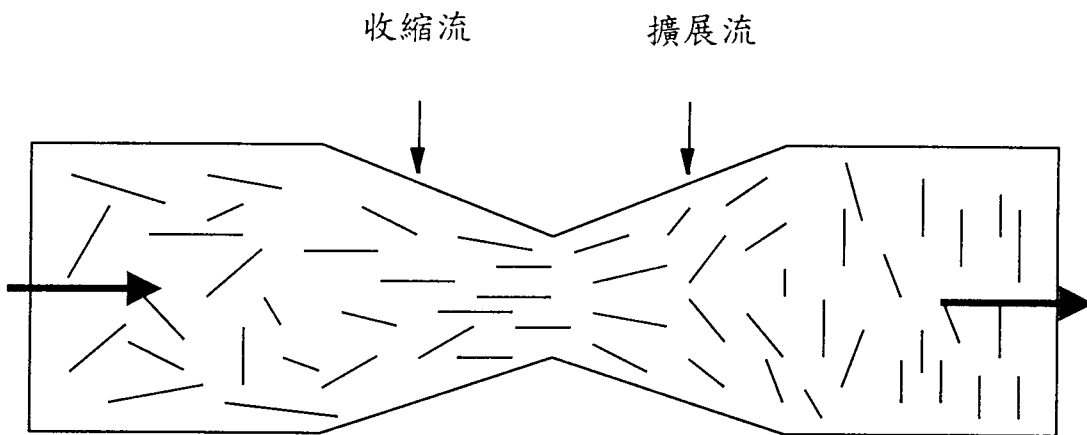


圖 2.20 不同模穴斷面之纖維排向示意圖【43】

表 2.14 長纖維與短纖維於不同排向層之特性

	Core	Shear Zone	Skin
纖維排向	<ul style="list-style-type: none"> • 橫向於流動方向 • 長纖有明顯的波浪狀排向模式 	沿流動方向	沿流動方向
纖維含量	最多	少	最少
纖維殘留長度	長	短	短

本次實驗將進行 RTP-299AX77373A 鍍鎳石墨纖維塑料射出成形之 LCD Panel 上蓋微結構分析，以瞭解鍍鎳石墨纖維之排向，並利用 MOLDFLOW Fiber 進行電腦模擬排向，以比對模擬排向與實物排向間之差異。

擬進行之射出成品微結構分析與電腦模擬比對項目，如表 2.15 所示。應用金相顯微方式觀察射出成品的微結構，樣品製作方式為：利用台中精機 Vcenter-65 CNC，以端銑刀銑出平面，再以 2000 號砂紙進行拋光。最後以光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)觀察平面金相，而利用 SEM(Scanning Electron Microscope)觀察樣品之破斷面。金相樣品取樣位置如圖 2.21 所示

表 2.15 LCD Panel 上蓋微結構分析項目表

分析內容	分析參數	電腦排向比對
流動波前	短射後之塑料波前	無
浮纖	不同模溫之浮纖	無
模穴斷面之纖維排向	不同模溫、螺桿轉速之纖維排向	無
進澆口之纖維排向	不同平面深度之纖維排向	有
成品不同位置之纖維排向	相同平面深度不同螺桿轉速之纖維排向	有

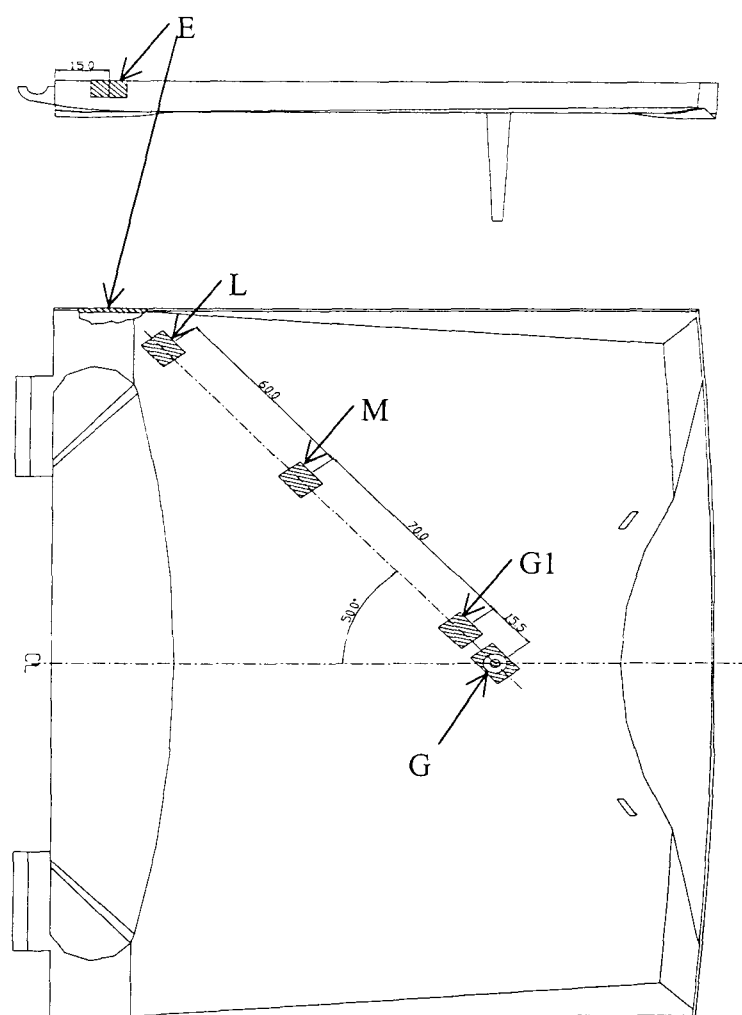


圖 2.21 微結構分析樣品取樣位置示意圖

2.7. MOLDFLOW 模流分析比對

2.7.1. MoldFlow 模流分析理論

由於市場競爭的壓力，塑膠射出成形產品的設計與模具製造時間必須縮短，加上產品日趨複雜化等因素，應用已經成熟的電腦模擬射出成形軟體，並配合有經驗的模具設計工程師與射出成形工程師，將大幅減少模具試模的次數及加速產品上市時間。

基於塑膠外殼必須輕、薄與高機械強度的要求，因此添加纖維補強的塑膠將滿足上述需求，而添加長纖維將比短纖維有更佳的平坦性、較少的翹曲及更強的強度【29】。有關短纖維的電腦模擬射出成形已相當成熟，如 MOLDFLOW 的 Fiber 模組等。

然而隨著功能性塑膠的需求日增，如屬於長纖維的鍍鎳石墨纖維 EMI 塑膠複合材料，關於此方面的電腦模擬射出成形技術的發展並不成熟，因此本單元將利用 MOLDFLOW 之 Fiber 模擬模組，先建立 RTP-299AX77373A Nylon 6 鍍鎳石墨纖維 EMI 塑膠複合材料的 PVT 值、黏度值、熱傳導係數等物性，提供 MOLDFLOW Fiber 模擬之 Database，初期將針對流動充填行為作模擬。

在結合螺桿混鍊分析參數及對 RTP 塑料可視化模流分析流動波前的瞭解，將針對 Notebook 電腦之 LCD Panel 上蓋模具作射出成形，以比對 MOLDFLOW 之 Fiber 射出充填模擬與實際射出成品的差異，並配合射出成品的微結構分析，以提出電腦模擬誤差修正的方向。

2.7.1.1 射出充填理論

為了描述塑料在模穴(Cavity)中的流動充填行為(Filling Phase)，MOLDFLOW 之統御方程式(Governing Equation)作了以下假設，以加快軟體運算速度及更合理的塑料物性需求【37】：

一、塑料的假設：

- a. 熔融塑料於充填過程中為不可壓縮，即密度不變。
- b. 熔融塑料可視為一般的牛頓流體(Newtonian Fluid)，此假設將忽略塑料的黏彈效應(Viscoelastic Effects)。
- c. 塑料的熱傳導係數(Thermal Conductivity)為常數。

二、模穴幾何假設：

- a. 模穴可視為薄壁，因此熔融塑料於狹窄的間隙中流動。
- b. 以卡式座標系統描述模穴的幾何位置，其中 x - y 平面與模穴中間面重合，座標 z 軸指向模穴的厚度方向，如圖 2.22 所示。
- c. 忽略模穴 z 方向的對流效應。

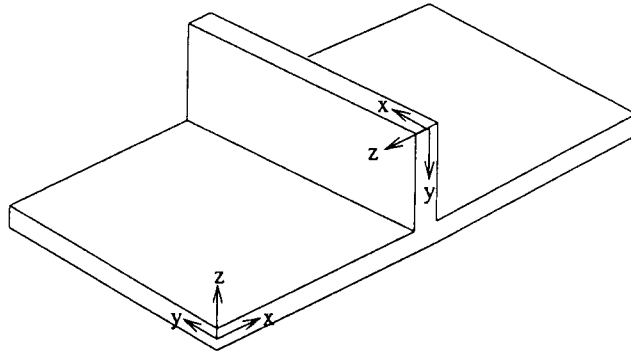


圖 2.22 MOLDFLOW 模穴座標系統

經由塑料、模穴幾何的假設，流動充填的統御方程式如下：

(1) 連續方程式(Continuity Equation)：

此方程式表示塑料的質量守恆。

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

v_x 表示塑料在 x 方向的速度

v_y 表示塑料在 y 方向的速度

v_z 表示塑料在 z 方向的速度

(2) 動量方程式(Momentum Equation)：

用來描述塑料的動量變化或力平衡。

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta \frac{\partial v_y}{\partial z} \right)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0$$

η 為黏度函數

P 為壓力

(3) 能量方程式(Energy Equation):

用來描述塑料的能量守恆。

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \eta \dot{\gamma}^2 + \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (7)$$

ρ 密度

c_p 比熱

T 溫度

t 時間

$\dot{\gamma}$ 剪切率

k 熱傳導係數

(4) 狀態方程式(Equation of State):

用來描述塑料平衡狀態下，壓力 p 、溫度 T 、體積 V 的關係。

低溫區域：

$$V = \frac{a_1}{a_4 + p} + \frac{a_2 T}{a_3 + p} + a_5 e^{a_6 T - a_7 p} \quad (8)$$

高溫區域：

$$V = \frac{a_1}{a_4 + p} + \frac{a_2 T}{a_3 + p} \quad (9)$$

轉移區域(Transition Region)：

$$p = b_1 + b_2 T \quad (10)$$

a_i, b_i 為常數，由回歸分析決定

(5) 本質方程式(Constitutive Equation):

用來描述塑料黏度與壓力、溫度、剪切率的關係。

Cross Model 為：

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{1-n}} \quad (11)$$

n 常數

η_0 剪切率為零之黏度

τ^* 介於牛頓流體與冪次流體(Power Law Fluid)的剪應力

2.7.1.2 纖維排向

MOLDFLOW 纖維排向理論方面以短纖維為主，應用 Folgar-Tucker 【38】 模式來解平面的纖維排向，適用於纖維排向的濃纖維懸浮 (Concentrated Suspension) 分析，用以表示纖維之間之關係，而考慮纖維彼此間的交互作用，此模式已被 MOLDFLOW 所採用。張榮語 【39, 40】 也利用此模式進行研究，經由 CAE-MOLD 的電腦模擬預測結果與實驗觀察均十分符合。

複合式扇形澆口對 NYLON 6 + 6 mm 長之 NCG 纖維塑料，可有效防止流動噴泉的產生，經由 EMI 測試可發現 NCG 長纖維的遮蔽效果為：不論以何種進澆模式或成品厚度介於 2~3 mm 之間，其 dB 值均隨著測試頻率增加而增加。

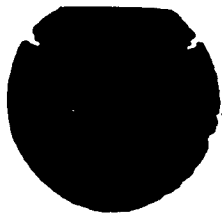
2.7.2 筆記型電腦 LCD 板

A. 充填

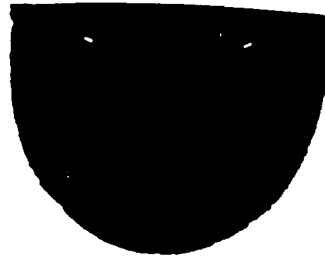
經由射出成形機施行短射(Short Shot)後之 LCD Panel 上蓋，其相對應之射出時間與成品，如圖 2.23 所示。而由 MOLDFLOW 之 Fiber 模組所模擬的射出充填時間，如圖 2.24 所示。而兩者的模具溫度參數均為 75℃。

在比較圖 2.23 與圖 2.24 後，可得到以下的結果：

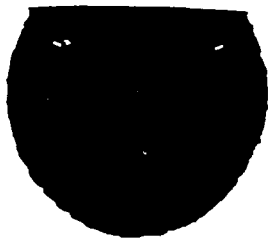
- (1) 實物射出與 MOLDFLOW Fiber 模擬充填之流動波前行進方式相吻合。而圖 2.25 所示為電腦模擬之塑料流動方向，其結果與圖 2.23 之實物短射波前流動方向一致。
- (2) 實物射出充填所需的時間明顯較 MOLDFLOW 所模擬的結果為長，此一結果可解釋為：(a) RTP-299AX77373A 塑料因添加長纖維的鍍鎳石墨纖維，使得塑料在模穴中運動性變差，並且模穴厚度為 2 mm 更限制鍍鎳石墨纖維的運動空間，而不如短纖維可在模穴內旋轉。(b) MOLDFLOW Fiber 模擬乃基於短纖維模式，因此對屬於長纖維的模擬將有明顯的誤差。



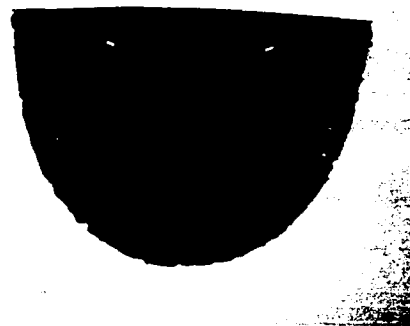
(1) 射出時間 0.9 秒



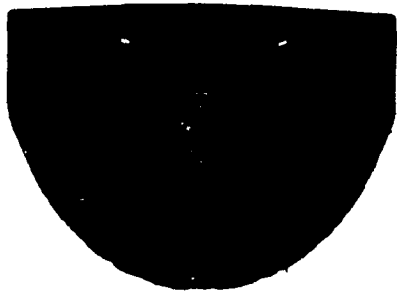
(3) 射出時間 1.1 秒



(2) 射出時間 1.0 秒



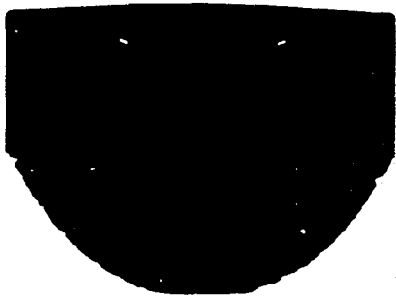
(4) 射出時間 1.2 秒



(5)射出時間 1.3 秒



(7)射出時間 1.5 秒

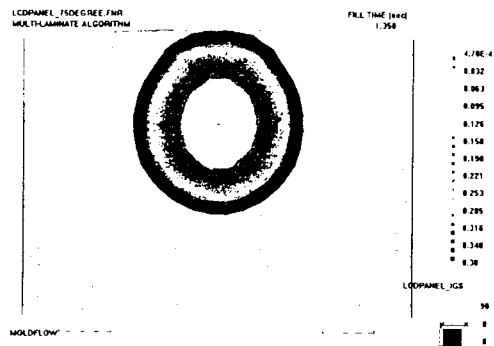


(6)射出時間 1.4 秒

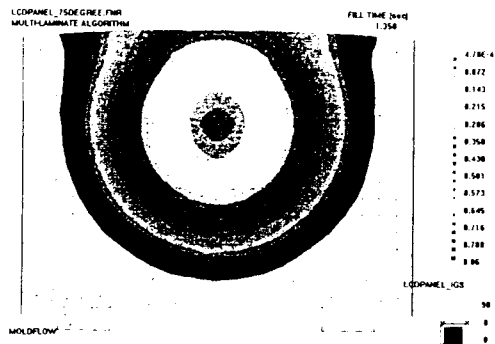


(8)射出時間 1.7 秒

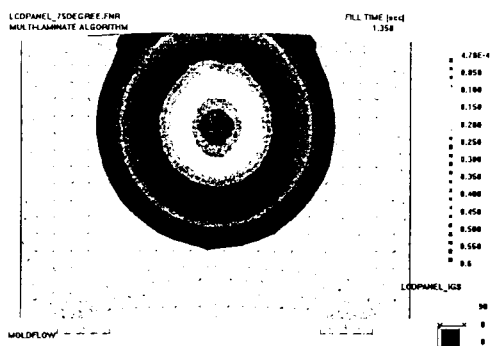
圖 2.23 LCD Panel 射出成品短射圖



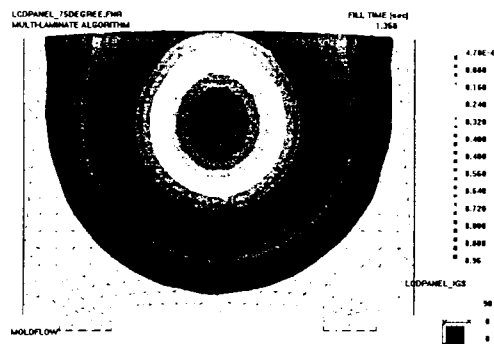
(1) 射出時間 0.38 秒



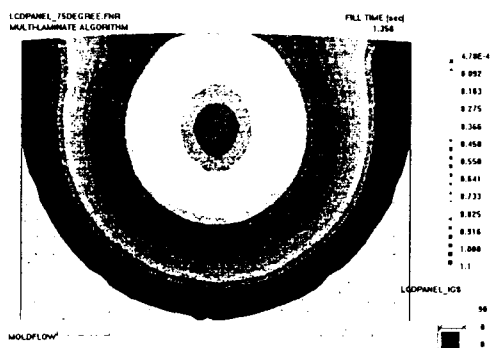
(3) 射出時間 0.86 秒



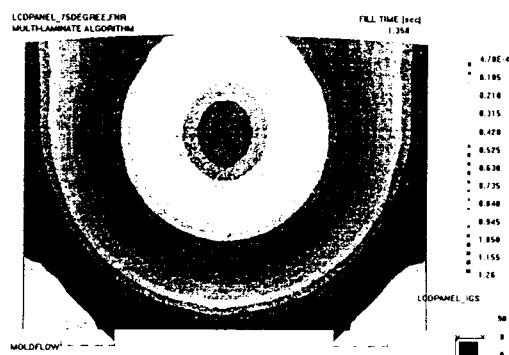
(2) 射出時間 0.6 秒



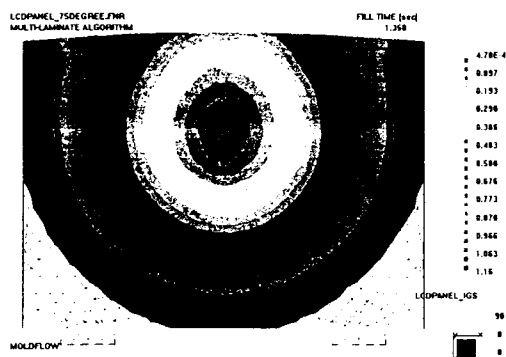
(4) 射出時間 0.96 秒



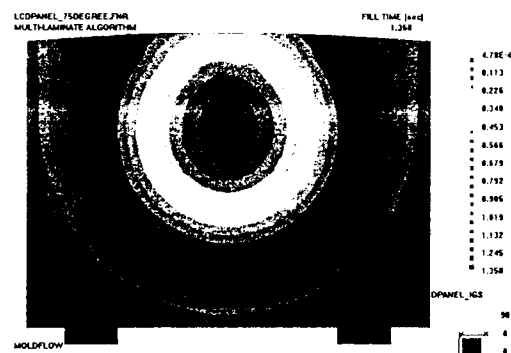
(5) 射出時間 1.1 秒



(7) 射出時間 1.26 秒



(6) 射出時間 1.16 秒



(8) 射出時間 1.358 秒

圖 2.24 MOLDFLOW Fiber 模組之射出充填模擬

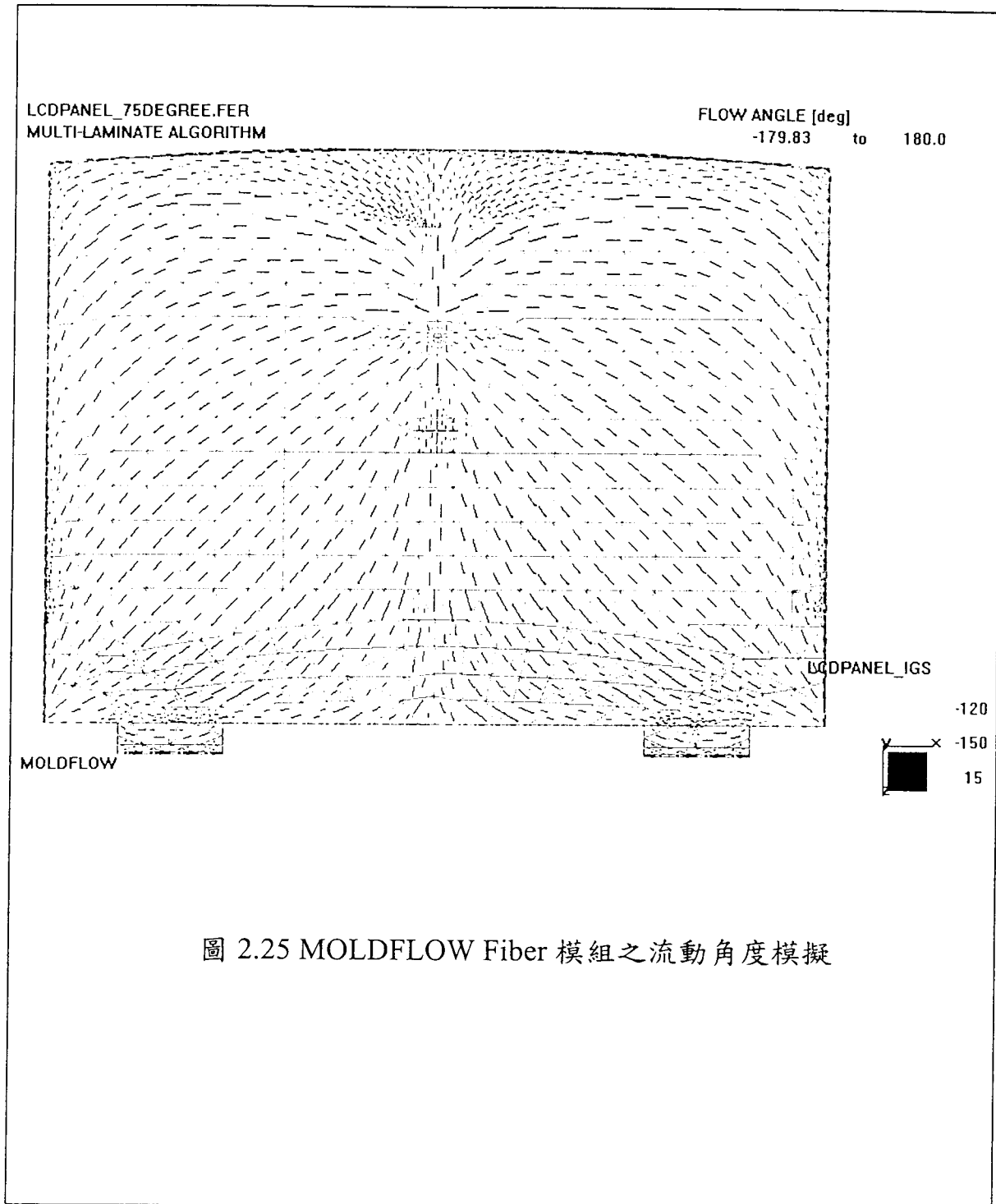


圖 2.25 MOLDFLOW Fiber 模組之流動角度模擬

b. 纖維排向

(I) 流動波前

對於流動波前的微結構分析，觀察樣品取自圖 2.23(1)之短射 0.9 秒成品波前。以下將以波前之厚度斷面方向及波前不同平面深度之微結構進行討論：

(1) 厚度斷面方向之微結構

圖 2.26(a)為流動波前之 OM 金相平面圖。由圖中可發現靠近模壁之 NCG 纖維排向平行流動方向，屬於剪切層；而在成品上下剪切層中間有一不明顯纖維排向之帶狀區域，即為中心層。圖中並可發現，距離流動波前前端 1~2 mm 區域之剪切層與中心層並不明顯。

圖 2.26 (b) 流動波前之 SEM 破斷面圖。圖中可明顯看出波前之行進方式符合 Tadmor 之「噴泉流動」模式，並可看出表面層之形成，乃因塑料隨著噴泉流動接觸模壁冷卻而形成；而纖維在中心層隨著流動噴泉的前進轉動進入剪切層、表面層之行為也可明顯看出。

(2) 不同平面深度之微結構

將針對流動波前表面、表面下 0.2、0.6、1.0 mm 之微結構進行討論：

(a) 表面

圖 2.27 所示為流動波前表面之 SEM 圖，圖中顯示距離波前前端 1~2 mm 區域之塑料結構較為鬆散，並且有一層薄的網狀中空結構，表示表面層並未完全形成，其空洞可

由後續的中心層塑料經由噴泉流動模式加以填補

(b) 表面下 0.2 mm

由圖 2.28 可看出在成品表面下約 0.2 mm 之纖維排向，在距離波前前端 2~3 mm 區域之纖維排向有垂直接流動方向之趨勢。而在此區域後方之纖維排向將傾向於順著流動方向，因此屬於剪切層的排向模式。

(c) 表面下 0.6 mm

圖 2.29 顯示在成品表面下約 0.6 mm 之纖維排向，相當明顯的纖維排向橫向於流動方向，並且有明顯的波浪狀排向。所以此區域為中心層。

(d) 表面下 1.0 mm

本區域即為於成品斷面的中心，屬於中心層。其纖維排向如圖 2.30 所示，此區域纖維橫向於流動方向之排向更為強烈，並且也有明顯的波浪狀排向。

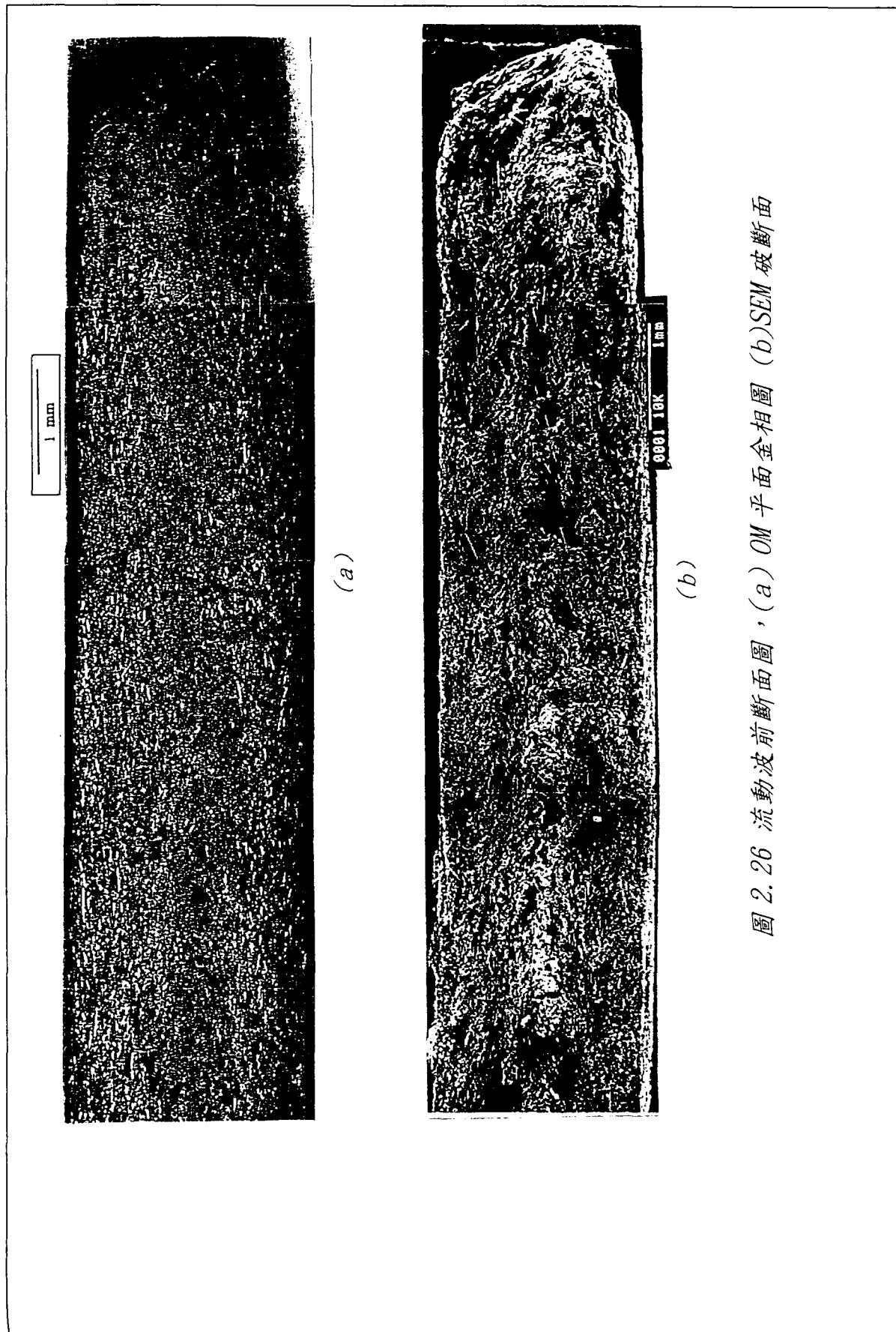


圖 2.26 流動波前斷面圖，(a) OM 平面金相圖 (b) SEM 破斷面

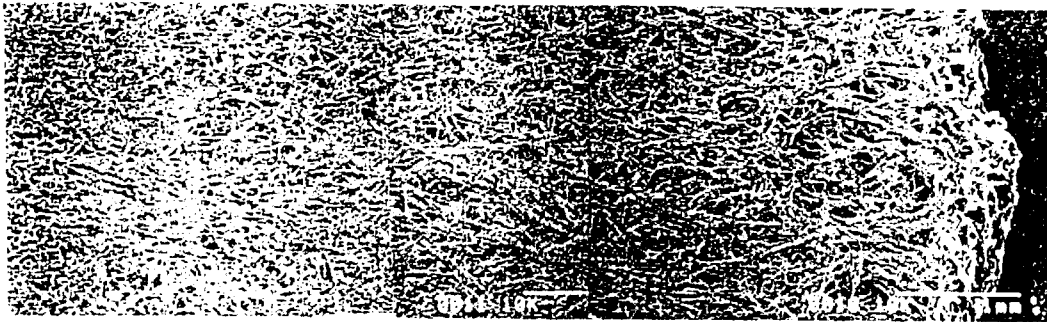
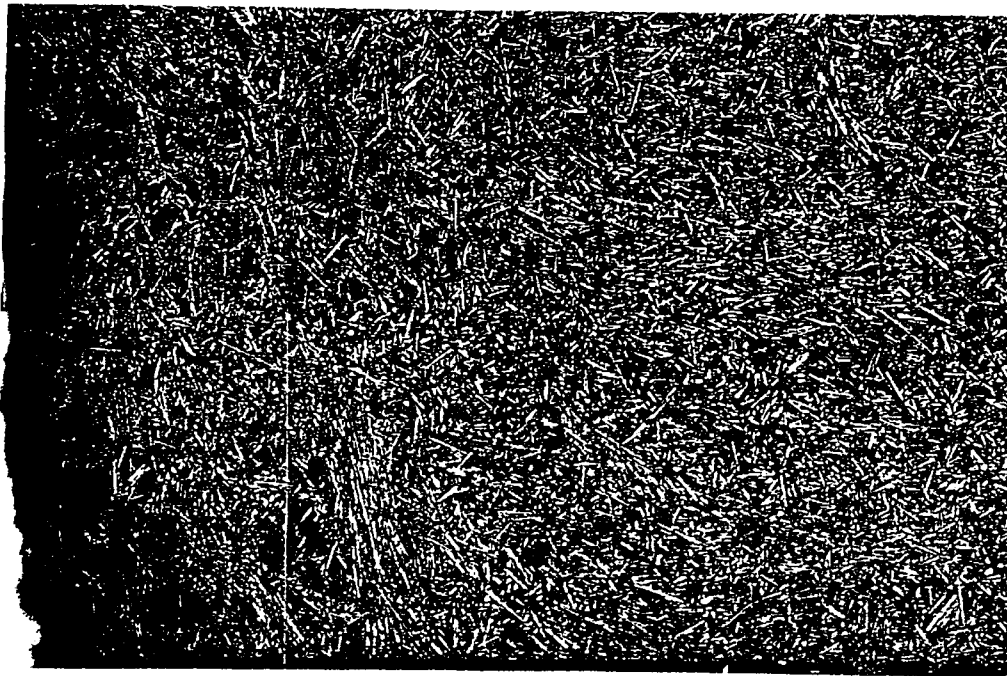


圖 2.27 流動波前成品表面纖維排向圖



1 mm

← 流動方向

圖 2.28 流動波前成品表面下 0.2 mm 之纖維排向圖

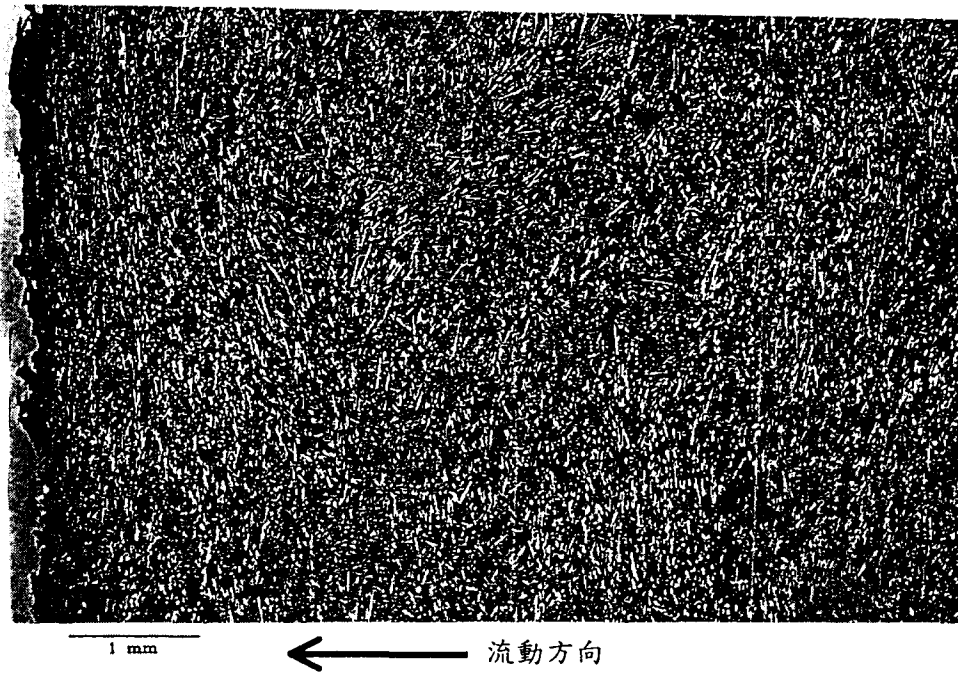


圖 2.29 流動波前成品表面下 0.6 mm 之纖維排向圖

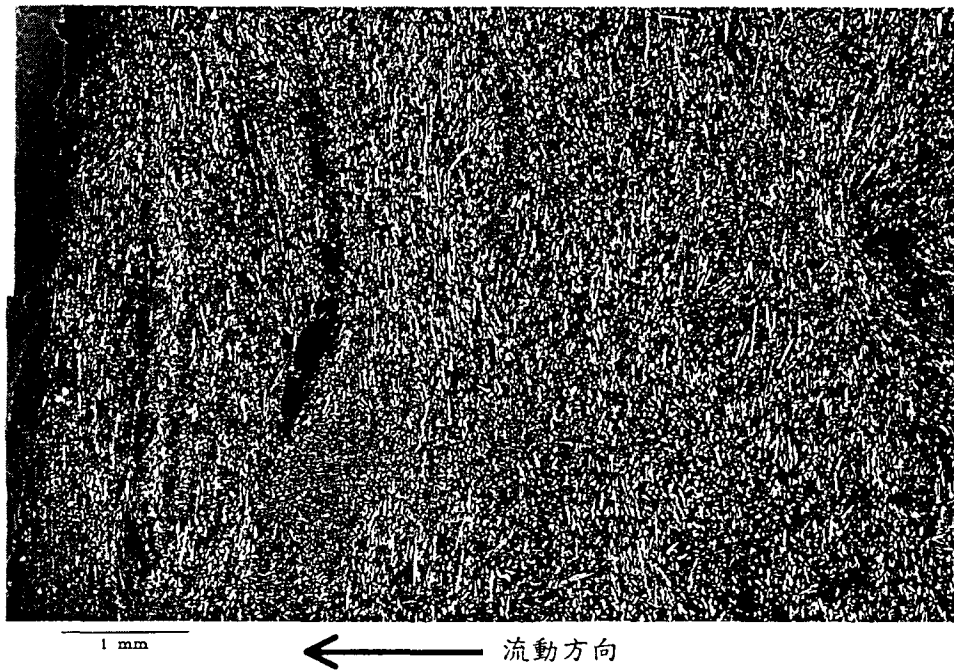
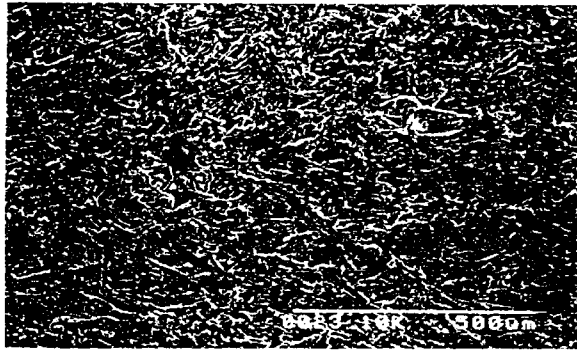


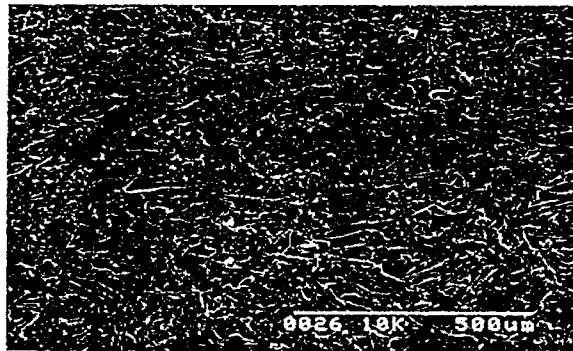
圖 2.30 流動波前成品表面下 1.0 mm 之纖維排向圖

(II)表面浮纖

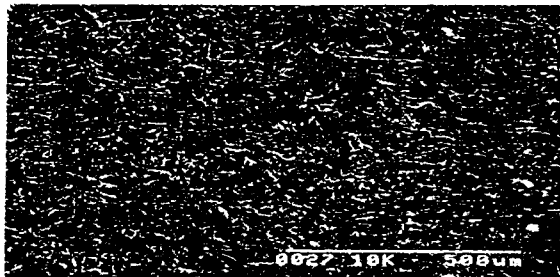
對於具有相同射出條件而於不同模溫下之射出成品表面如圖 2.31 所示。在比較(a)、(b)、(c)圖後可知，較高的模溫可減少浮纖的產生，乃因為高的模溫可減緩高分子鏈被凍結的時間，即增加 NYLON 6 填滿模穴表面的機會，並使 NYLON 6 更易於包覆靠近模穴表面之 NCG 纖維。



(a)



(b)



(c)

圖 2.31 不同模具溫度之表面浮纖，(a)75°C (b) 80°C (c)85°C

III) 模穴斷面

以下針對成品厚度斷面方向相同射出條件下，不同模溫及不同螺桿轉速下之中心層厚度比較：

(1) 不同模溫之中心層厚度

分析樣品取樣自圖 2.21 之 M 位置，圖 2.32 所示為不同模溫下之斷面圖。由圖 2.32(c) 可看出，其中心層的厚度較圖 2.32(a) 及圖 2.32(b) 為厚，乃因為較低的模溫將使表面層增厚，將促使剪切層往模穴中心移動而使得通道變窄，相對的增加中心層的排向性。因此較高的模溫可增加中心層的厚度。

(2) 不同螺桿轉速之中心層厚度

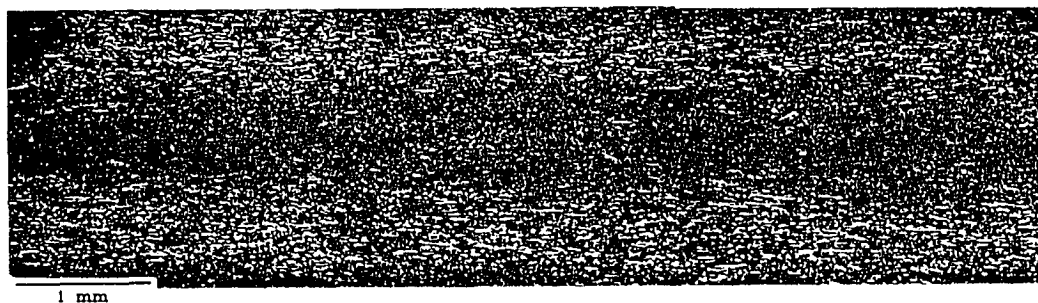
分析樣品取樣自圖 2.21 之 M 位置，圖 2.33 所示為不同螺桿轉速下之斷面圖。在比較(a)、(b)、(c)圖後，由圖(c)可看出具有較厚較的中心層，其原因可解釋為：較高的螺桿轉速，將產生較高的剪切熱促使塑料溫度升高，相對可減少表面層與剪切層的厚度。



(a)



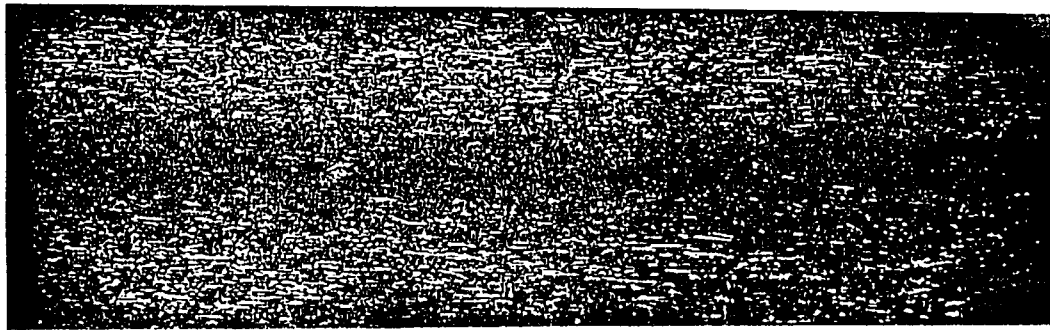
(b)



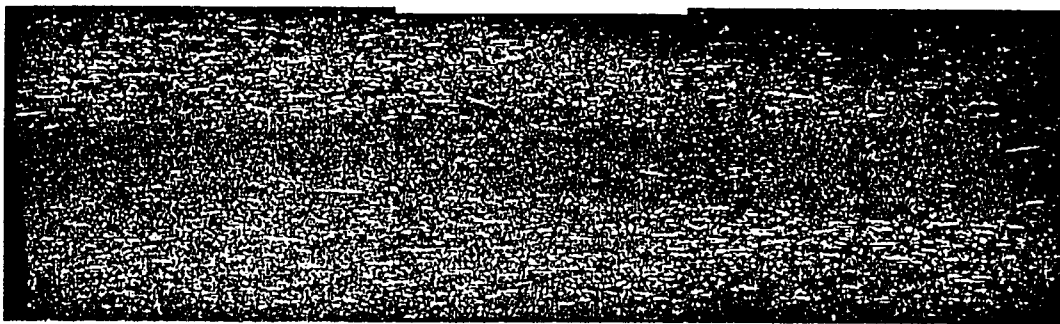
(c)

← 流動方向

圖 2.32 不同模溫之中心層厚度，(a)75°C (b)80°C (c)85°C



(a)



(b)



(c)

← 流動方向

圖 2.33 不同螺桿轉速之中心層厚度，(a)35rpm (b)60rpm

(c)100rpm

IV)進澆口

進澆口纖維排向分析之樣品取樣自圖 2.21 之 G 位置。將針對成品表面下 0.2、0.6、1.0 mm 之澆口位置纖維排向與 MOLDFLOW Fiber 模組相同位置排向模擬進行比對討論：

(1) 表面下 0.2 mm

位於進澆口表面下 0.2 mm 之纖維排向，如圖 2.34 所示。圖中顯示位於進澆口外圍存在一稀疏纖維排向環，其形成原因可解釋為：纖維排向強烈垂直於成品面所構成。而在澆口中央及稀疏纖維排向環外圍之纖維則呈現不規則排向。

而圖 2.37 所示為澆口位置之 MOLDFLOW Fiber 排向模擬，其纖維排向平行於塑料流動方向。在比較圖 2.34 之實際纖維排向後，得到之結果為：MOLDFLOW 之 Fiber 模組模擬結果與實際纖維排向方向相反。

(2) 表面下 0.6 mm

位於進澆口表面下 0.6 mm 之纖維排向，如圖 2.35 所示。

由圖可發現澆口中央之纖維呈現不規則的排向；而往澆口外圍發展之區域，其纖維排向則明顯橫向於流動方向，此一現象與上述流動波前纖維排向分析相同，因此可證明：纖維之排向源始於澆口流動模式(Gate Flow)，若塑料行進過程中不再有模穴斷面變化，則纖維排向將因循澆口之排向模式。

而相同平面深度之 MOLDFLOW Fiber 排向模擬，如圖 2.38

所示。在與圖 2.34 之實際纖維排向比對後，得到之結果為：MOLDFLOW 之 Fiber 模組之模擬排向方向與實際之纖維排向相反。

(3) 表面下 1.0 mm

位於進澆口表面下 1.0 mm 之纖維排向，如圖 2.36 所示。在這一層之纖維排向模式與上述表面下 0.6 mm 之排向相同。而相同平面深度之 MOLDFLOW Fiber 排向模擬，如圖 2.39 所示。在與圖 2.36 之實際纖維排向比對後，其模擬結果與實際之排向相反。

← 流動方向

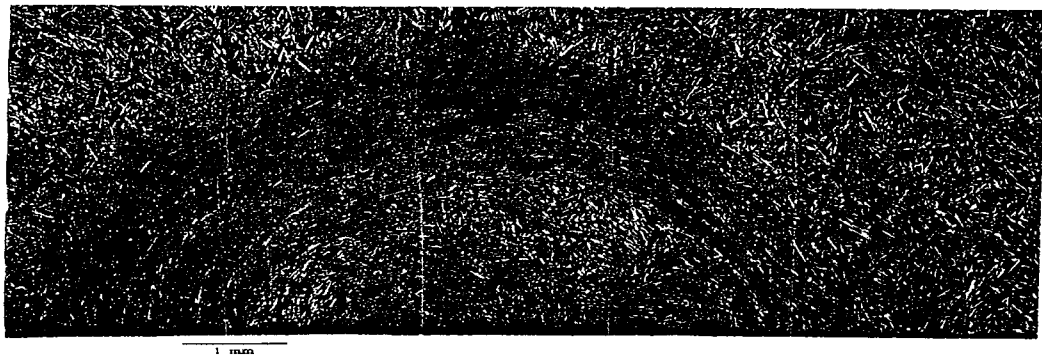


圖 2.34 進澆口表面下 0.2 mm 之纖維排向



圖 2.35 進澆口表面下 0.6 mm 之纖維排向

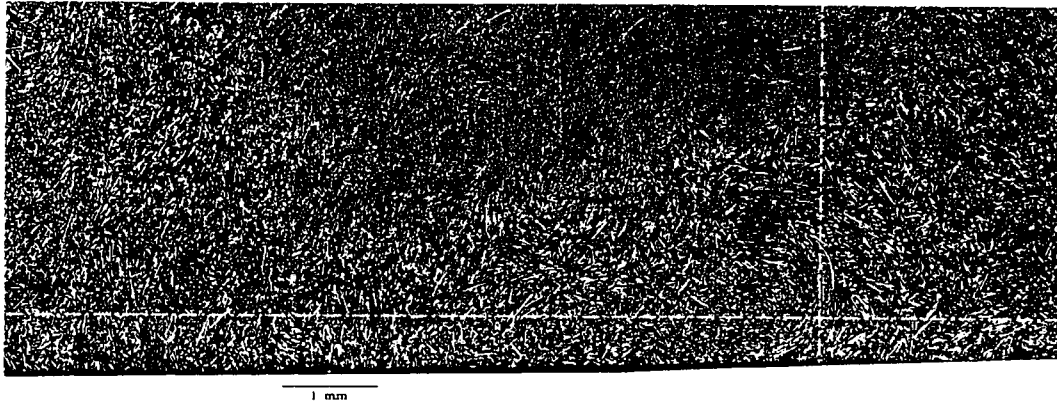


圖 2.36 進澆口表面下 1.0 mm 之纖維排向

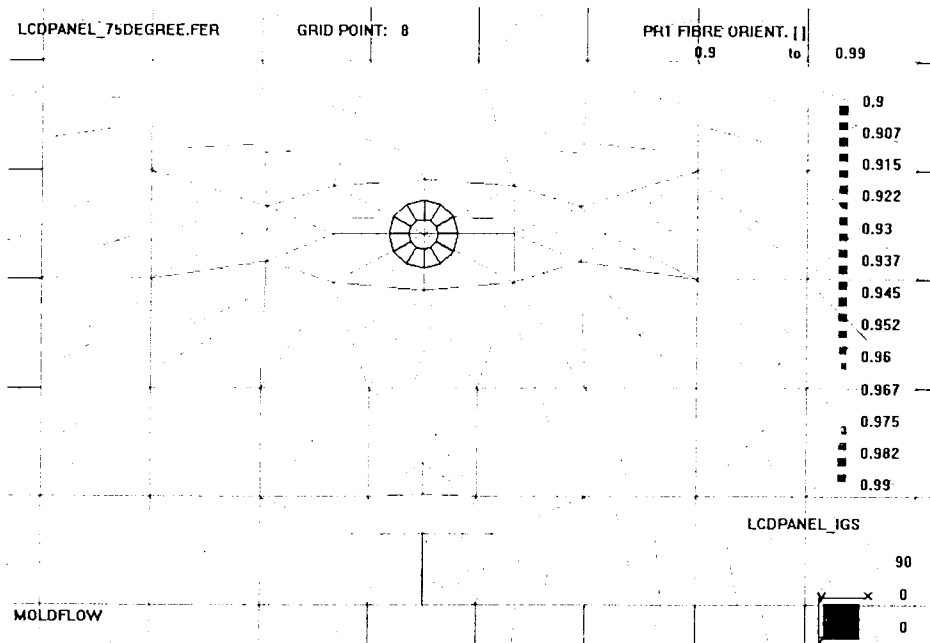


圖 2.37 對應進澆口表面下 0.2 mm 之纖維排向模擬

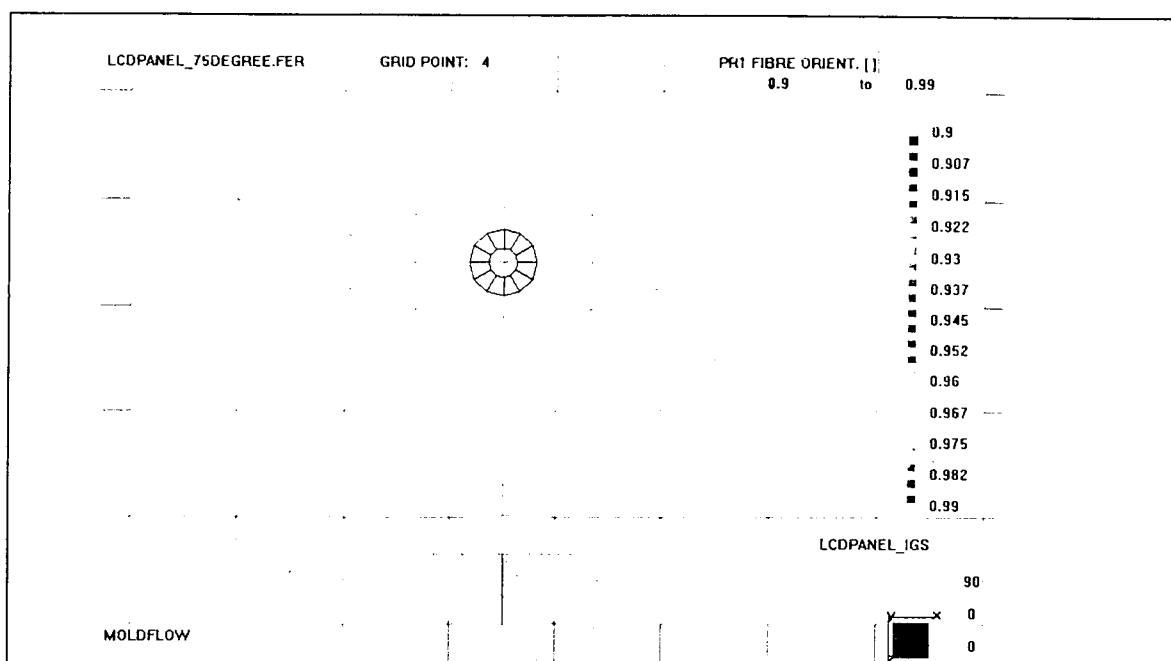


圖 2.38 對應進澆口表面下 0.6 mm 之纖維排向模擬

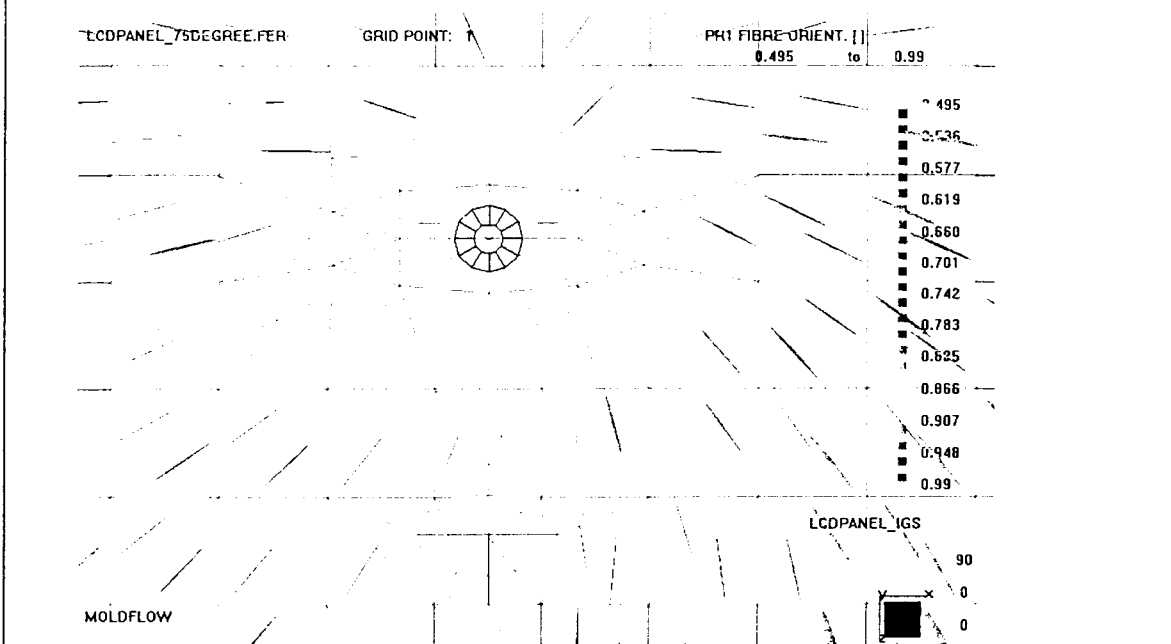


圖 2.39 對應進澆口表面下 1.0 mm 之纖維排向模擬

V)不同位置中心層

本項目之纖維排向分析樣品取樣自圖 2.21 之 G1、M、L、E 等位置。而成品基於相同的射出條件下，將針對 35、60、100rpm 螺桿轉速的成品表面下 1.0 mm 之位置，進行纖維排向分析，並與 MOLDFLOW Fiber 排向模擬進行比對討論：

(1)成品位置 G1

圖 2.40 所示為圖 2.21 之 G1 位置不同螺桿轉速的中心層纖維排向，此區域接近進澆口。比較圖 2.40(a)、(b)、(c) 後可看出，圖(c)因具有較高螺桿轉速，其纖維排向明顯且強烈的橫向於流動方向，其解釋為：高螺桿轉速使塑料之溫度提升，因此纖維運動的阻力將減少。相對的圖(a)、(b)中纖維之排向則較為不規則。

而經由圖 2.44 之模擬排向比對後，兩者之纖維排向恰好相反。

(2)成品位置 M

圖 2.41 所示為圖 2.21 之 M 位置不同螺桿轉速的中心層纖維排向，此時之位置已遠離澆口。而比較圖 2.41(a)、(b)、(c) 後可看出，每一圖中之纖維排向均有明顯的波浪狀排向模式，因為遠離澆口促使螺桿轉速增加所造成之塑料溫升效應對排向影響已不明顯。在比對圖 2.44 之模擬排向後，模擬結果與實際不相符。

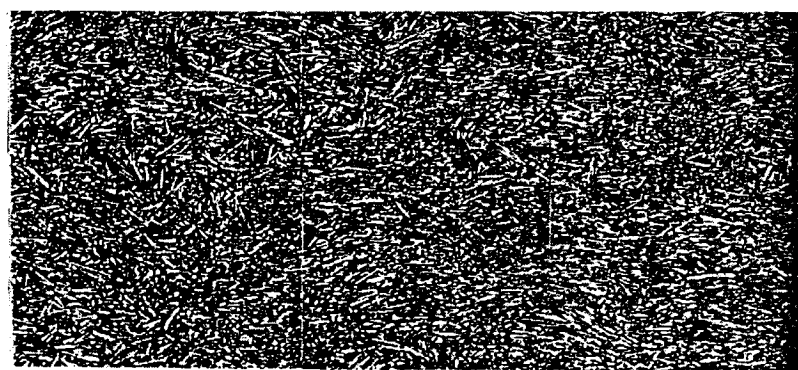
(3)成品位置 L

圖 2.42 所示為圖 2.21 之 L 位置不同螺桿轉速的中心層纖維排向。此時之位置可相對應於圖 2.23 短射成品圖，顯示塑

料正處於塑料波前相互交會狀態，而由圖 2.25 也可看出塑料流動的方向，因此塑流較為混亂，促使圖 2.42 中各圖之纖維排向不同。經比對圖 2.44 之模擬排向後，模擬結果與實際之排向並不相符。

(4)成品位置 E

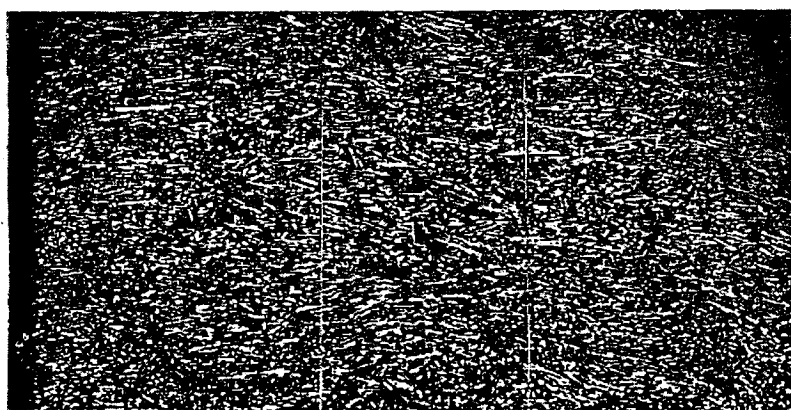
圖 2.43 所示為圖 2.21 之 E 位置不同螺桿轉速的中心層纖維排向。因為本區域一端為成品邊緣，且成品邊緣處於三面冷卻狀態，所以每一圖中之纖維排向均顯示強烈的沿流動方向排向，此時螺桿轉速之影響已經相當微小。比對圖 2.45 之纖維模擬排向後，其模擬結果與實際纖維排向之趨勢相符。



(a)



(b)



(c)

↑
流動方向

2.40 成品 G1 位置不同螺桿轉速之中心層纖維排向

(a)35rpm (b)60rpm (c)100rpm

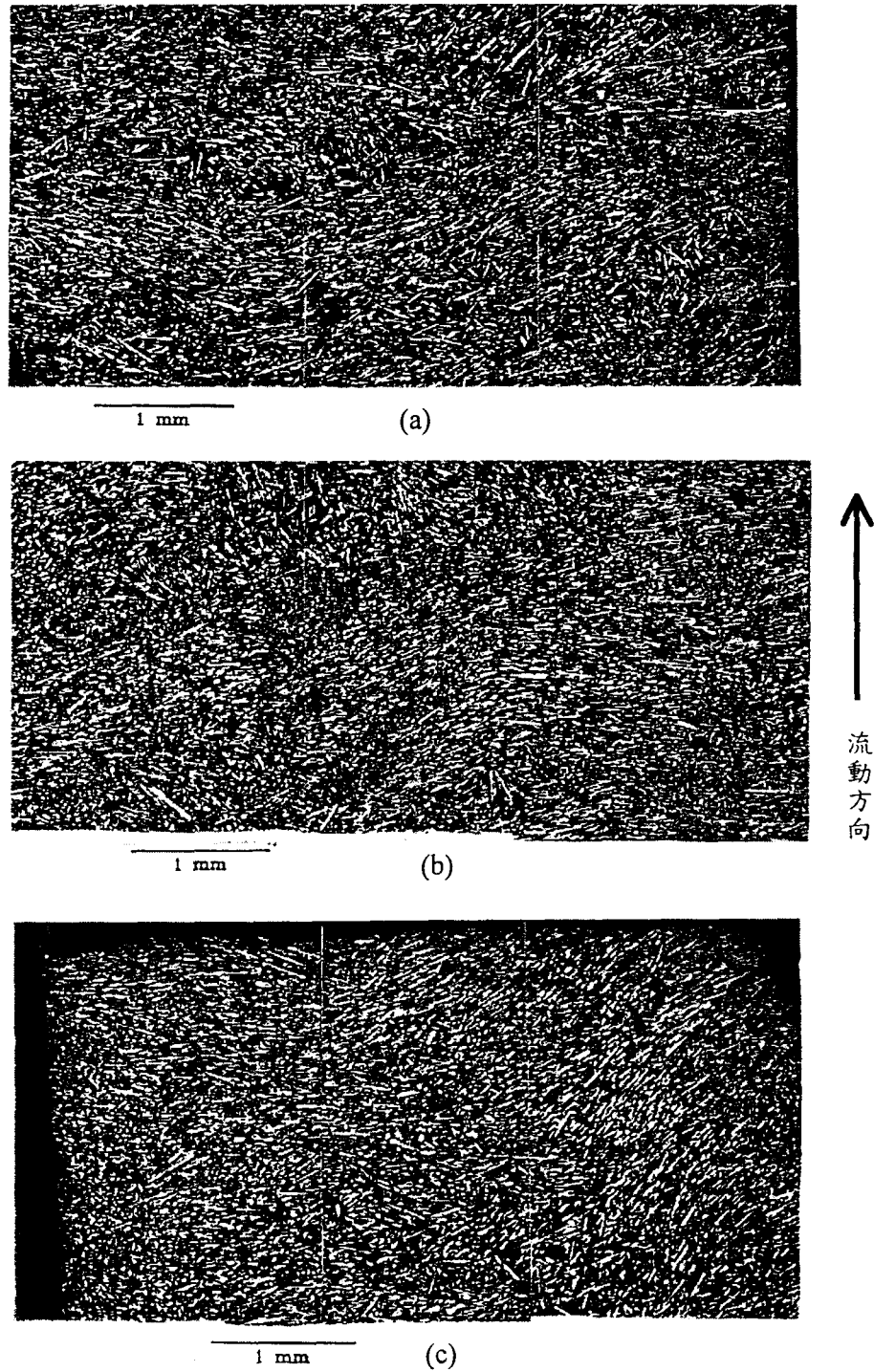


圖 2.41 成品 M 位置不同螺桿轉速之中心層纖維排向

(a) 35rpm (b) 60rpm (c) 100rpm

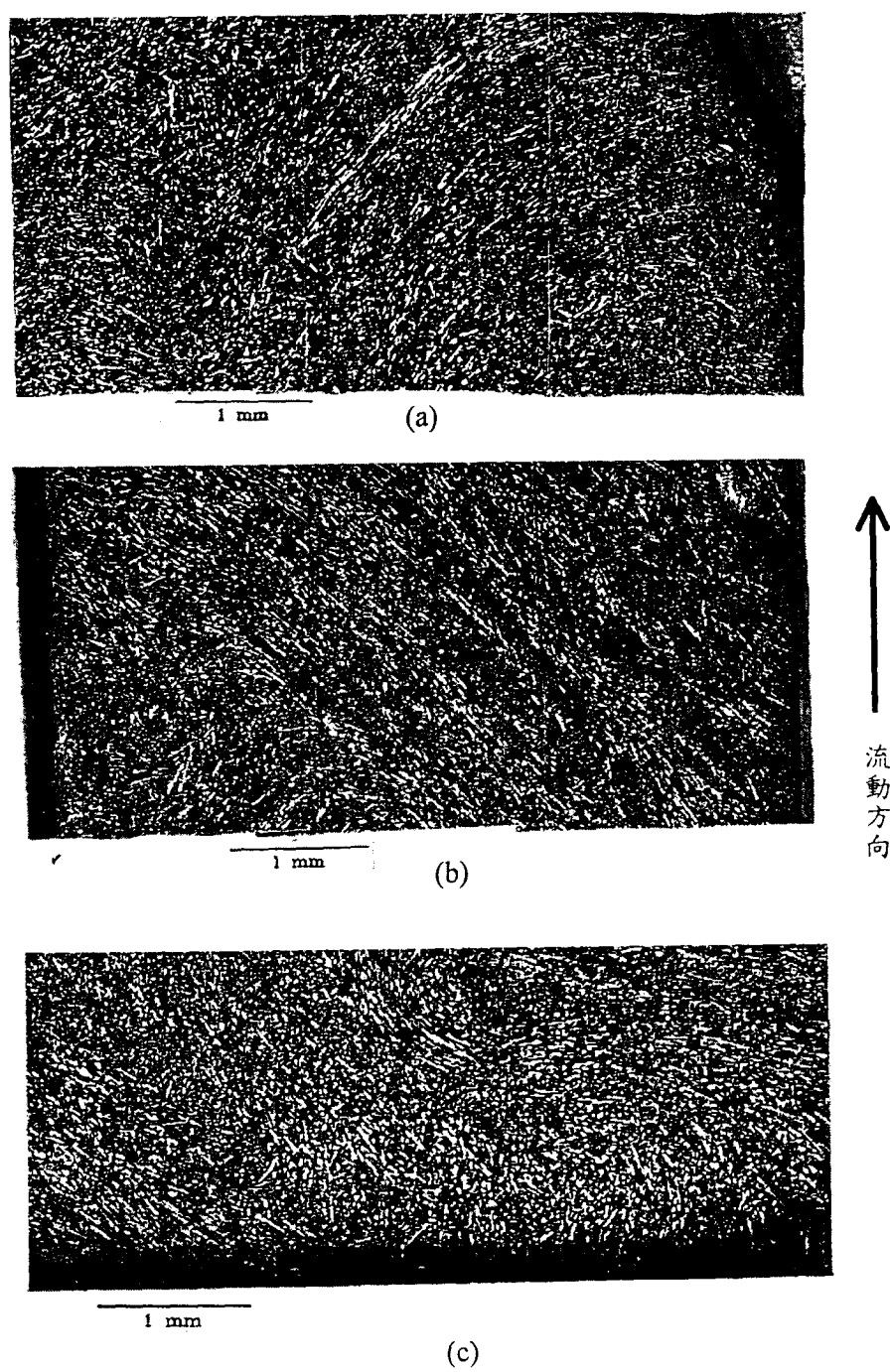
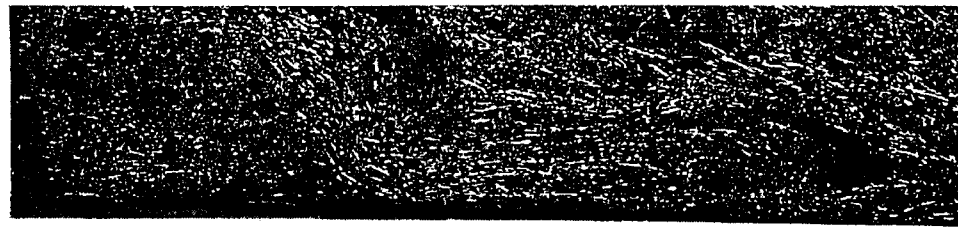
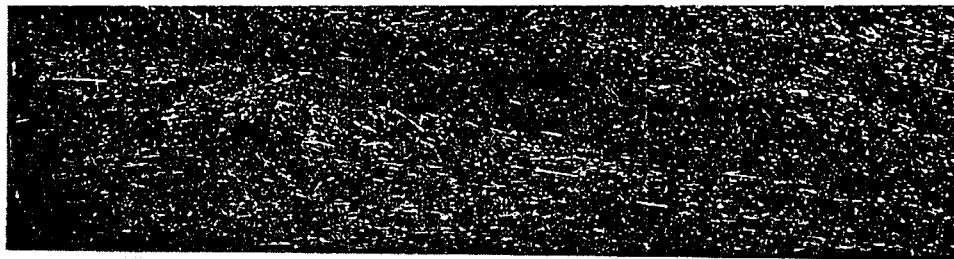


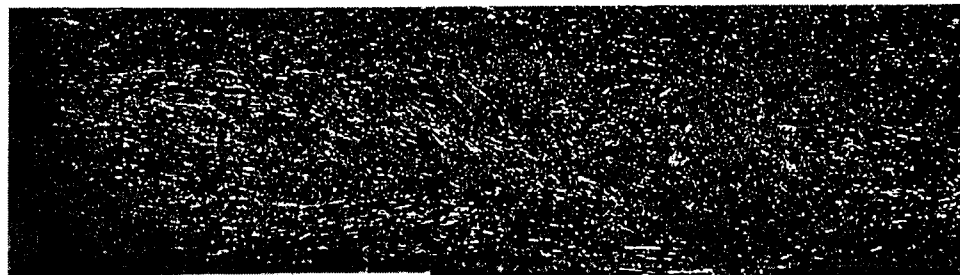
圖 2.42 成品 L 位置不同螺桿轉速之中心層纖維排向
(a)35rpm (b)60rpm (c)100rpm



(a)



(b)



(c)

← 流動方向

圖 2.43 成品 E 位置不同螺桿轉速之中心層纖維排向

(a)35rpm (b)60rpm (c)100rpm

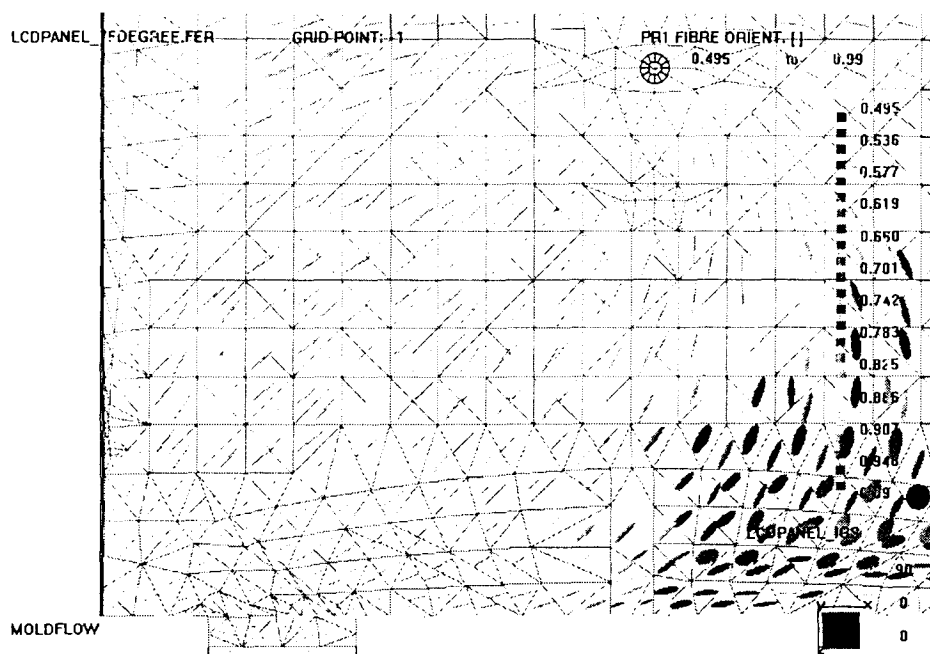


圖 2.44 對應成品 G1、M、L 位置表面下 1.0 mm 之纖維排向模擬

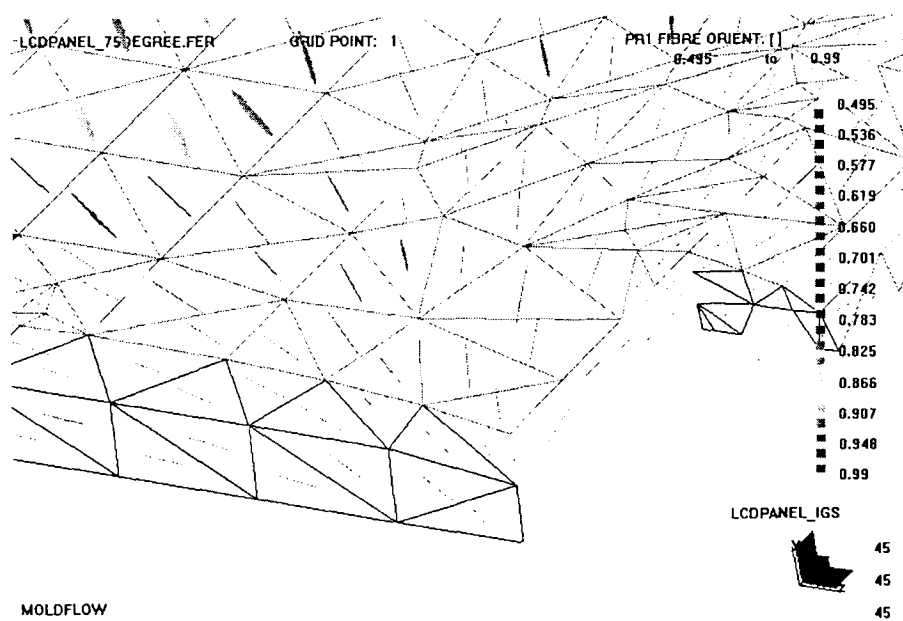


圖 2.45 對應成品 E 位置表面下 1.0 mm 之纖維排向模擬

2.8.1 實驗結果討論

可視模之模流分析結果

圖 2.11 之(1)~(15)所示，為 RTP-299AX77373A 塑料於可視模具中約 2.24 秒之充填連續圖，圖中顯示具有 180 度環形澆道與梯形分澆口的複式扇形澆口設計，其流動充填行為並無明顯的噴泉效應，因此可將防 EMI 填充料均勻的散佈在成品中。

而造成如圖 2.11(13)~(15)所示，模穴中央溢料與塑料無法完全充填模穴的主要原因可歸納如下：

- (1) 可視模之動模側為一 350x200x25mm 之強化玻璃，其中央並無支撐物，否則將無法環顧整個模穴而形成可視模，基於此原因，如果射出壓力太大將使強化玻璃之中央位置變形，若繼續進行塑料的射出充填將促使強化玻璃破裂。
- (2) 由於 RTP-299AX77373A 塑料所添加 NCG 纖維為長纖維，而長纖維之運動性(Mobility)較低【TOLL93】，因此將使塑料之流動性變差，必須加大射出壓力才能使塑料前進。
- (3) 可視模具之動模側為強化玻璃，無法加工模溫水路，因此只能對靜模側加模溫，將使動模側之塑料流動性較差。

2.8.2 EMI 標準試片

本實驗使用單一扇形澆口(Disk 10~Disk 12)與複合式扇形澆口(Disk 1~Disk 3)，來相互比較期間的差異性，而射出成形條件於表 2.9 所示，由圖 2.14 中可歸納下列幾點：

- (1)複合式扇形澆口屬於多點進澆口模式，會產生多方向之流動波前，促使大量的縫合線(Weld Line)產生，使得其相互搭接之導電網路減少，因而，遮蔽值就會較單一扇型澆口為差。
- (2)由圖 2.14 可看出，具有單一扇形澆口之 Disk-10、Disk-11、Disk-12 試片，射出螺桿轉速越高其 EMI 遮蔽值越低，此一現象可解釋為：螺桿轉速增加將使 NCG 纖維被打斷的機會增加，而降低電子的導電通路。複合式扇型澆口若使用適當螺桿轉數，可提高塑料溫度，使縫合線上 NCG 纖維彼此間距縮小，將提升 EMI 的 dB 值，但若太高則會造成整體導電通路的破壞。

2.8.3 筆記型電腦 LCD 板

本筆記型電腦 LCD 板的射出參數可參考表 2.10，由圖 2.23 與圖 2.24 可歸納下列幾點：

- (1) 圖 2.25 所示為電腦模擬之塑料流動方向，其結果與圖 2.23 之實物短射波前流動方向一致，實物射出與 MOLDFLOW Fiber 模擬充填之流動波前行進方式相吻合。
 - (2) 實物射出充填所需的時間明顯較 MOLDFLOW 所模擬的結果為長，此一結果可解釋為：(a) RTP-299AX77373A 塑料因添加長纖維的鍍鎳石墨纖維，使得塑料在模穴中運動性變差，並且模穴厚度為 2 mm 更限制鍍鎳石墨纖維的運動空間，而不如短纖維可在模穴內旋轉。(b) MOLDFLOW Fiber 模擬乃基於短纖維模式，因此對屬於長纖維的模擬將有明顯的誤差。
 - (3) MOLDFLOW 纖維排向理論方面以短纖維為主，應用 Folgar-Tucker【38】模式來解平面的纖維排向，適用於纖維排向的濃纖維懸浮(Concentrated Suspension)分析，用以表示纖維之間的關係，而考慮纖維彼此間的交互作用，但長纖維的 EMI 高分子複合材料在模穴中除了可能旋轉外，也可能有彎曲現象，這和 MOLD FLOW 理論模式有顯著差異，並由圖 2.21 觀察得知。
- 接著將針對以上的差異性，來進行軟體的修正，建議藉此來導正模擬的真實性。

三. 結論與建議

本研究主要應用 NYLON 6 添加 6 mm 長之鍍鎳石墨纖維之塑料複材以模流分析技術，導入如何將防 EMI 塑膠複合材料以射出成形方法製作出具有防電磁波干擾功能之產品。以下將針對本研究的研究結果作綜合的結論與建議：

3.1 結論

- (1) 可視化模具建立了塑料可視化的連續流動波前觀察技術，在本研究中已對 EMI 標準試片進行射出充填觀測，由金相微結構分析可知，添加導電長纖維塑料的流動波前行進方式符合 Tadmor 之「噴泉流動」模式，經由 EMI 測試可發現 NCG 長纖維的遮蔽效果在 EMI 標準試片和筆記型電腦上蓋，不論以何種進澆模式或成品厚度介於 2~3 mm 之間，其 dB 值均隨著測試頻率增加而增加。
- (2) EMI 標準試片中複合式扇形澆口對 NYLON 6 + 6 mm 長之 NCG 纖維塑料，可有效防止流動噴泉的產生，筆記型電腦上蓋模具使用豎澆口進澆可得到較高的 EMI 遮蔽值，而螺桿轉速介於 35~60 rpm，可減少纖維被打斷得機會，所以有較高的 EMI 遮蔽值。
- (3) 縫合線增加將降低成品的 EMI 遮蔽值，乃因位於結合線上的纖維其排向由於流動波前的「噴泉流動」模式，將使結合面上的導電纖維互相平行，因此無法形成互相搭接之導電網路。
- (3) 以短纖維理論為基礎的流動波前充填模擬與屬於長纖維的

NCG 纖維實物短射成品波前相符合，但由於長纖維的運動性較差，因此造成實物所需的充填時間較長。

- (5) MOLDFLOW 的 Fiber 排向模擬結果與實物排向比對後相反。僅在成品邊緣因為受到模穴幾何形狀及三方向冷卻的強制排向影響下，使塑流形成高剪力區或形成收縮流，才有相同的排向趨勢。
- (6) 位於中心層纖維之排向源始於澆口流動模式(Gate Flow)，若塑料行進過程中不再有模穴斷面變化，則纖維排向將因循澆口之排向模式。而中心層的平面排向橫向於塑料的流動方向，並且有波浪狀排向模式。表面層與剪切層的排向則平行於流動方向。
- (7) 高的模具溫度將降低浮纖的產生，並且增加中心層的厚度。而增加螺桿轉速也可以增加中心層的厚度。

3.2 建議

- (1) 可視模具可以小型化或使用更厚的強化玻璃，以避免強化玻璃受高射壓而變形破裂。
- (2) 由於 MOLDFLOW 之 Fiber 排向模擬乃基於短纖維具高剛性、不彎曲變形的假設。因此對於長纖維具彎曲性，並且於中心層具有橫向於流動方向之波浪狀排向模式，將是 MOLDFLOW 排向模擬之理論模式修正的參考方向
- (3) 由實驗結果得知螺桿轉速對產品外殼的 EMI 遮蔽值有相關性的影響，因此在 89 年度就可取料管和螺桿部分進一步探討，

如何利用料管取料的方式來對螺桿設計參數做更深入研究，

研發適用於 EMI 高分子複材適用的螺桿。

- (4) 本研究所使用的防電池波高分子複材為 RTP-299AX77373A 鍍鎳石墨纖維，另有含不銹鋼絲的 EMI 高分子複材，因螺桿、料管和模具。對不銹鋼絲磨耗的影響，及本研究 88 年度執行時程的限制，在 89 年度會對此 EMI 導電高分子複合材料射出成形方面的實驗做深入的探討和研究。

四. 誌謝

在這一年執行國科會計畫 (NSC 88-CPU-E-032-005) 中，首先我們要感謝中油給予我們這機會可以參與這次整合型計畫，與其他教授共同研究功能性高分子，同時，化學系陳幹男與王文竹老師在協調工作中的付出，與機械系林清彬老師儀器的借用與細心的教導，研究生周壹龍、倪偉烈、蔡易仲，在計畫中的實驗與書寫，同時感謝台中精機 PIM 實驗室黃明賢博士與鄧正宜先生在計畫期間的指導與實驗的協助，最後，我們也要感謝 RTP 公司盧勝昌先生提供部分的塑膠料及相關資料。

參考文獻

1. 陳堯舜，“電磁干擾對人體之危害”，電腦與通訊，第十八期，1993，pp. 65-71。
2. 林慶和，“EMC 防制對策之應用”，電腦與通訊，第五十期，1996，pp. 61-68。
3. 沈曉復，“新產業 EMI/EMC 之市場與商機”，塑膠資訊，1998/8(No. 21)，pp. 65-72。
4. 洪煌隆、陳炤彰、黃明賢，“可視模具之複合式扇形澆口設計與防電磁波塑膠複合材料應用”，Proc. of the 14th Chinese Society of Mechanical Engineering Conference, 中壢中央大學, Nov. 29- 30 1997.
5. R. A. Crossman, “Conductive Composites Past, Present, and Future”, Polymer Engineering and Science, Mid-June 1985, Vol.25, No.8, pp.507-513.
6. 劉文隆，“電磁遮蔽熱塑性複合材料”，材料與社會，Jun, 1994。
7. 資訊電子產品外殼塑件防電磁波干擾技術，經濟部工業局工業技術人才培訓計畫講義，1997.
8. Jan-Chan Huang, “EMI Shielding Plastics: A Review”, Advance in Polymer Technology, Vol. 14, No. 2, 137-150, 1995.
9. 劉文隆，“複合材料技術在電磁干擾遮蔽產品的應用”，材料

- 與社會，第 67 期，1992，pp. 89-95。
10. “ADT NEWS”，Feb. 1997，pp. 1-8，誠信科技股份有限公司。
 11. 林國榮，”電磁干擾及控制”，全華科技圖書股份有限公司，
1980，pp.247-282。
 12. “ADT NEWS”，Nov. 1997，pp. 3-4，誠信科技股份有限公司。
 13. M. T. Kortschot and R.T. Woodhams, ”Electromagnetic Interference Shielding with Nickel-Coated Mica Composites”, Polymer Composites, Oct. 1985, Vol.6, No.4, pp.296-232
 14. K. Wenderoth, J. Petermann, K. D. Kruse, J. L. Ter Haseborg and W. Krieger, ” Synergism on Electromagnetic Inductance (EMI)-Shielding in Metal- and Ferroelectric-Particle Filled Polymer”, Polymer Composites, February 1989, Vol. 10, No.1, pp.52-56
 15. P. B. Jana and A. K. Mallick, “ Studies on Effectiveness of Electromagnetic Interference Shielding in Carbon Fiber Filled Polychloroprene Composites” , Journal of Elastomers and Plastics, Vol.26, January 1994, pp.58-73。
 16. Behzad D. Mottahead, Souran Manoochehri, “A Review of Research in Materials, Modeling and Simulation, Design Factors, Testing , and Measurements Related to Electromagnetic Interference Shielding”, Polym.-Plast. Technol. Eng., 34(2), 271-346, 1995
 17. 邱顯堂，“導電塑膠的材料設計與評估”，塑膠資訊，1996. 11 月，
No.8, pp.1-14
 18. R. Wehrenberg, Plastic World, January , 46, 1985

19. 黃振燦，”塑膠導電及電磁干擾之遮蔽”，塑膠資訊，
1998/8(No. 21)，pp. 51-57。
20. 伊藤公正著，廖明隆編譯，塑膠材料手冊，文源書局，1999. 2
21. L. A. Gettler, R.I. Leib and A. J. Lambright , Rubber Chem.
Technol. ,1981, Vol.52 , P.838.
22. M. T. Kortschot, and R. T. Woodhams, “Computer Simulation of
the Electrical Conductivity of Polymer Composite Containing
Metallic Fillers”, Polymer Composite, February 1988, Vol.9, No.1,
pp.60-71.
23. Wen-Yen Chiang and Kai-Yuan Cheng, “Processing Conditions for
Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness and
Mechanical Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Based
Composites”, polymer Composites, Dec. 1997, Vol. 18, No. 6, pp.
748-756
24. Guanghong Lu, Xiaotain Li & Hancheng Jiang, “ELECTRICAL
AND SHIELDING PROPERTIES OF ABS RESIN FILLED
WITH NICLEL-COATED CARBON FIBERS”, Composites
Science and Technology, 56 (1996), pp. 193-200.
25. J. Martinsson and J.L. White, “Characteristics of Thermoplastics
Containing Electrically Conducting Asymmetric Particles :
Anisotropic Electrical Conductivity of Injection Molded Parts and
Extrusion Behavior”, Polymer Composites, October 1986, Vol.7,
No.5, pp.302-314.
26. S. Toll and P. -O. Andersson, “Microstructure of Long- and Short-
Fiber Reinforced Injection Molded Polyamide”, Polymer
Composites, Apr. 1993, Vol. 14, No. 2, pp. 116-125
27. D. E. Davenport, “Metalloplastics: High Conductivity Materials”,

- Polymer News, 1982, Vol.8, pp.134-137.
28. RTP Company, Processing and Molding Information, 1999
29. John B. Lawrence and Carl A. Cura, 'Getting the most out of long-fiber composites in injection molding', modern plastics international, Mar. 1992, pp. 43-47
30. Yi-Lung Chou, Chao-Chang A. Chen, C.B.Lin, Li-cheng Wu, Huang-Lung Hung, Ming Sheng Huang, "Flow Visualizayion of a Compound Fan-Casting System for Injection of Plastics Composite Materials in Preventing Electromagnetic Interference ", The Fourteenth Annual Meeting of the Polymer Processing Society(PPS-14), YOKOHAMA,JAPAN, June 8-12, 1998, pp.146-147.
31. Peter Mapleston, "Versatile CAE software speeds part development", Modern Plastics International, Feb. 1994, pp. 28-31.
32. 張榮語, "電腦輔助工程分析在塑膠成形加工與模具設計上之應用", 化工技術第三卷第一期, Jan. 1995, pp. 79-90.
33. MOLDFLOW, "Material Selector-MATSEL", release 9.5.1, July (1998)
34. 洪煌隆, "防電磁波塑膠複合材料於射出成形模具設計與模流分析研究", 淡江大學機械工程碩士班碩士論文, July 1997.
35. ASTM D4935-89, "Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials", An American National Standard.
36. Huang-Lung Hung, Chao-Chang A. Chen, C.B Lin, C. H. Liu, Tung-Han Chuang "Shielding Effects of Different Aspect Ratio of

- Aluminum Flakes in Conductive Plastics for Injection Molding Processes”, 11th International Conference on Composite Materials, Australia, pp. 254, July 1997.
37. Peter Kennedy, “Flow Analysis of Injection Molds”, Hanser/Gardner Publications, Inc., 1995, pp.6-90。
38. F.Flogar, C.L. Tucker, “Orientation Behavior of Fibers in Concentrated Suspensions”, Journal of Reinforced Plastic Composites, 3, pp.98, 1984
39. 張榮語，孫貴美，”利用 Flogar-Tucker 模式預測射出成形纖維排向之研究”，Proceeding of the 15th ROC Polymer Symposium, pp. 925-928, 1992
40. 張榮語，”射出成形模具設計-操作實務”，1995，pp. 251-253
41. R. Bailey, B. Rzepka, “Fiber Orientation Mechanisms for Injection Molding of Long Fiber Composites”, Intern. Polymer Processing, VI (1991) 1, pp.35-41
42. Z. Tadmor, Journal of Application Polymer Science, 18, pp.1753(1974)

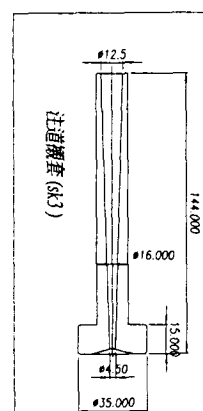
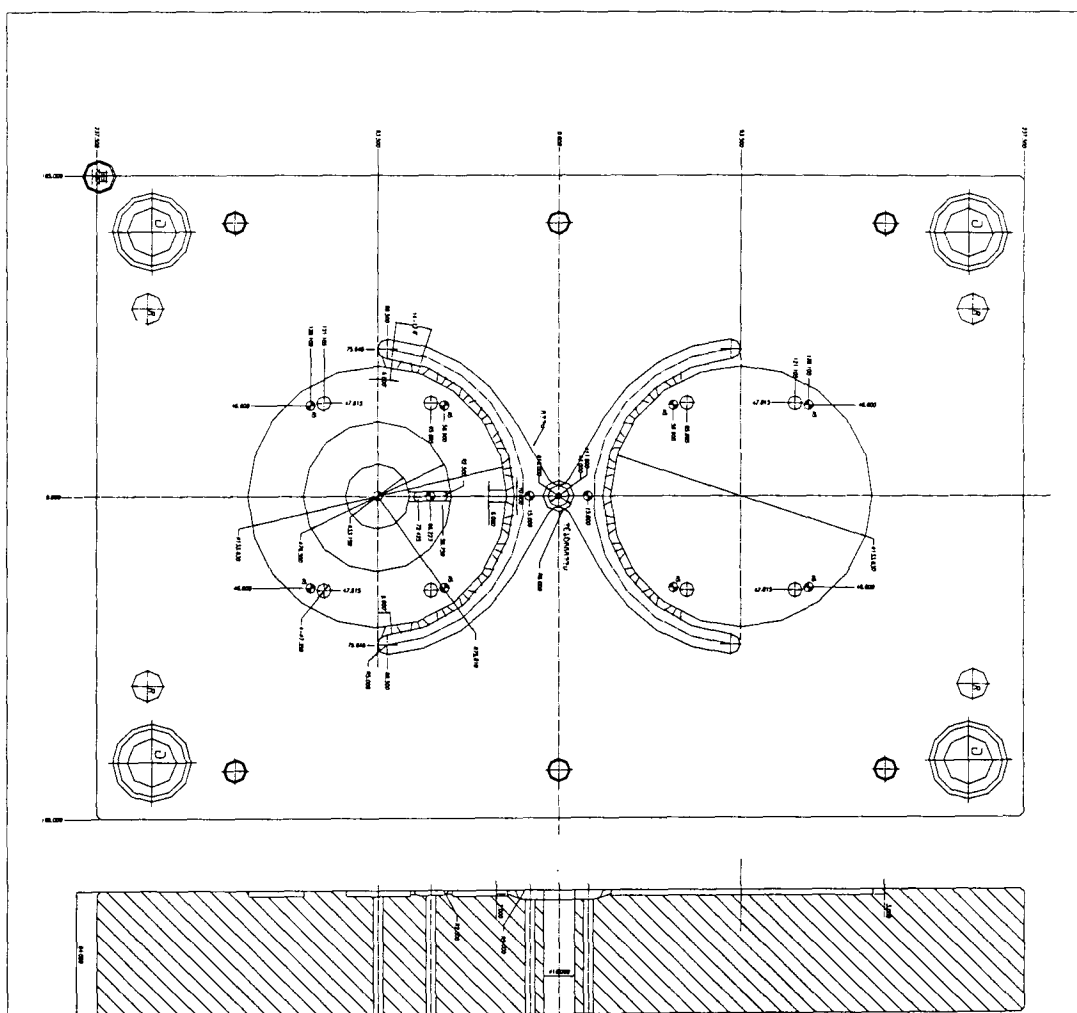
The drawing is a technical blueprint for a mold assembly, labeled "公模版加工圖" (Public Mold Assembly Drawing). It features a large rectangular mold with a central cavity. The mold is defined by a thick border, with dimensions 100.000, 100.000, 100.000, and 100.000 indicated. The central cavity has dimensions 100.000 and 100.000. The mold is supported by a base, with dimensions 100.000 and 100.000 indicated. The drawing includes a title block with the following information:

日期	圖名	圖號	比例	材料	比例	比例	比例	比例	比例
06-01-24	公模版加工圖		1:1	鋼	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1

The drawing also includes a table of specifications for the mold assembly:

材料	規格	數量	備註
鋼	100.000	1	公模版
鋼	100.000	1	公模版
鋼	100.000	1	公模版
鋼	100.000	1	公模版

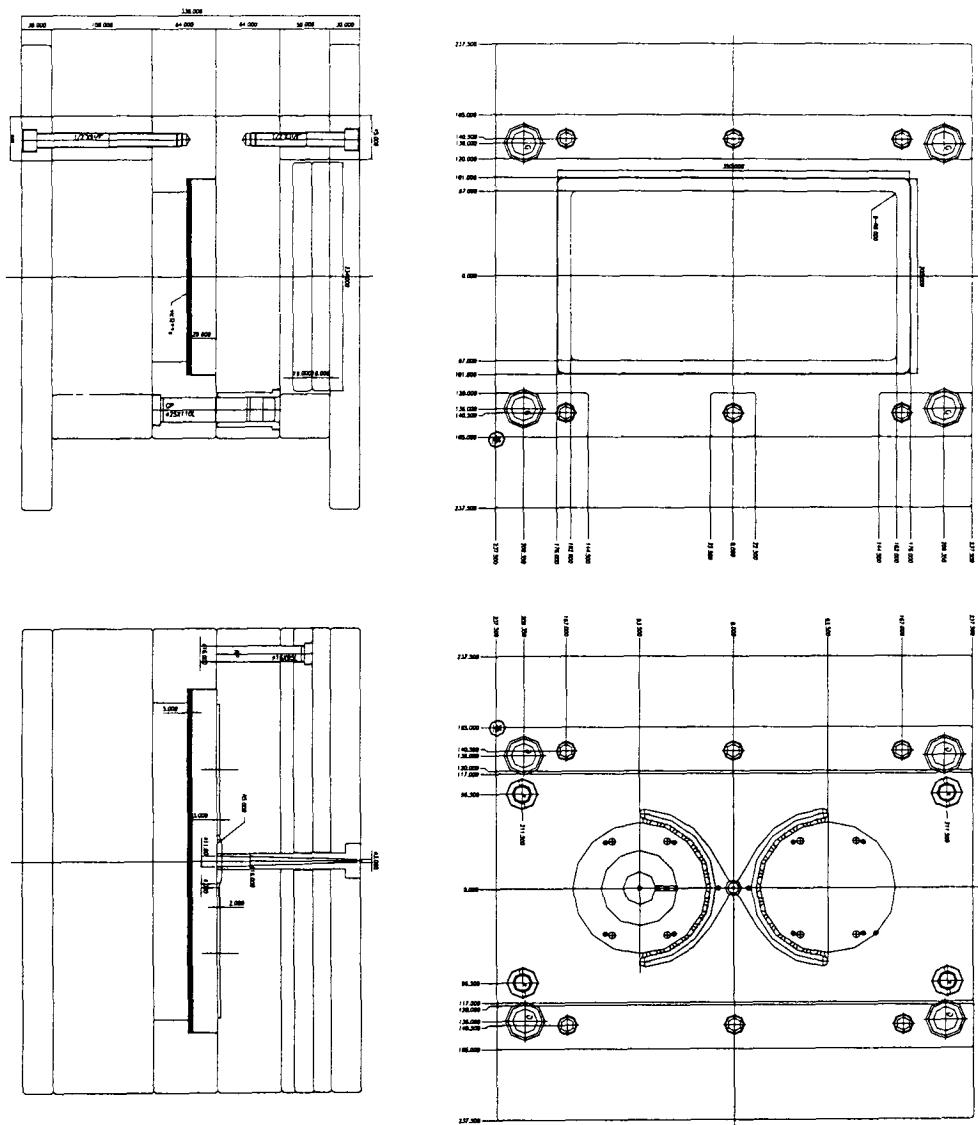
附錄 A-2 可視模母模加工圖



母模版加工圖

日期	2004-11	姓名		圖名	母模版加工圖	比例	1:1	材料	AL
繪圖		審核		設計	查閱	校對		繪圖	
亨隆工業股份有限公司									
洽峰設計查詢 TEL (02) 727-3542 FAX (02) 726-2083									

附錄 A-3 可視模模具組立圖



模具組合圖

日期	88-04-24	姓名		姓名	NO. 2000	工所	11	A1
享福工業股份有限公司				部門	工務課	設計		 1100
洽詢設計查詢				TEL (02) 772-3542 FAX (02) 776-2004				

附錄 A-4 RTP-299AX77373A 物性表

Supplier : MA1218

Grade : MA1218

Header : PA6 RTP 0299 AX77373A 15%GrF RTP COMPANY VI(250)222
MOLDFLOW JAN99

Material_Family "PA6"
Manufacturer "RTP Company"
Melt_Flow_Rate
Trade_Name "RTP 0299 AX 77373A"
Fillers "Ni Graphite(15)"

Conductivity 0.280000 W/m/degC
Specific_Heat 1534.000000 J/kg/degC
Melt_Density 1391.599976 kg/cu.m
Ejection_Temperature 175.000000 deg.C
No_Flow_Temperature 196.000000 deg.C

Viscosity

Temperature	Shear_Rate	Viscosity
deg.C	1/s	Pa.s
230.000	1000.000	321.299988
250.000	100.000	681.000000
250.000	1000.000	221.800003
250.000	10000.000	56.400002
270.000	100.000	397.100006
270.000	1000.000	155.000000

PVT_Specific_Volume

Temperature deg.C	Pressure MPa	PVT_Specific_Volume cu.cm/g
25.000	0.000	0.643689
177.800	0.000	0.678070
204.700	0.000	0.691510
220.500	0.000	0.703111
25.000	160.000	0.628259
200.300	160.000	0.653029
227.300	160.000	0.666110
222.700	0.000	0.705760
229.600	160.000	0.667506
227.700	0.000	0.707985
310.000	0.000	0.744620
234.600	160.000	0.668898
310.000	160.000	0.689879
Melt__Temperature_Minimum	220.0 deg.C	
Melt__Temperature_Maximum	280.0 deg.C	
Melt__Temperature_Suggested	260.0 deg.C	
Melt__Temperature_Absolute_Maximum	290.0 deg.C	
Mold__Temperature_Minimum	55.0 deg.C	
Mold__Temperature_Maximum	95.0 deg.C	
Mold__Temperature_Suggested	75.0 deg.C	

附錄 A-5 EMI 遮蔽值測試報告



工業技術研究院
Industrial Technology Research Institute
Material Research Laboratories

材料試驗報告

MATERIAL TESTING REPORT

委託者: 淡江大學機械研究所
取樣者: 周壹龍
樣品名稱: Note book及Disk試片
測試名稱: EMI SE測試
測試儀器: Coaxial transmission line
規格: 本報告僅對原樣品有效, 分發使用無效。
測試編號: 9905B089
英文字號: _____
測試日期: 88.05.28
簽發日期: 88.06.1

一、測試結果

淡江大學	30MHZ	100MHZ	300MHZ	500MHZ	1000MHZ	備註
1	49.3	49.40	53.30	54.70	66.20	LCD-1
2	33.10	40.90	50.90	55.5	65.90	LCD-2
3	43.60	48.00	55.40	56.50	66.10	LCD-3
4	31.20	40.20	48.20	49.40	53.50	Disk-1
5	37.00	44.80	54.80	56.30	60.00	Disk-2
6	36.50	45.70	51.10	55.50	60.30	Disk-3
7	33.70	44.70	57.80	61.30	65.80	Disk-10
8	33.40	43.70	57.00	59.50	66.50	Disk-11
9	34.40	44.20	56.00	58.50	67.10	Disk-12
10						

附註:
Remarks:

1. 本報告僅供委託者參考, 不作任何證明或推銷廣告之用。
The content of this report is for reference only, but not for advertising or other commercial purpose.
2. 本報告內容以任何方式複製、翻製或複印部份或全部者無效。
This report will be invalid if it is copied, reproduced or photocopied in part or in any other way.
3. 本報告僅對送檢樣品負責。
This report refers only to the specimens submitted to testing.
4. 本報告需加蓋本所檢驗章及簽名始生效。
This report is invalid without the examination stamp and signature of this institute.
5. 樣品保存自簽發日起30天。
The tested specimens will be preserved thirty days from the date issued.

授權簽發:
Authorized by:

王政

核准簽名:
Approved Signature:

鄭龍正

IG08-8405-5600

附錄 A-6 LCD Panel 成品示意圖

